

NITRIDIERUNG VON NIOB, TITAN UND MOLYBDÄN
IN EINEM NICHTISOTHERMEN STICKSTOFFPLASMA

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

ERWIN WIRZ
VON SOLOTHURN

Begutachtet von den Herren

Prof. Dr. H. R. Oswald

PD Dr. S. Vepřek

Zürich 1979

1980

Uebelhart Druck AG, 4513 Langendorf



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Für Marianne

NITRIDIERUNG VON NIOB, TITAN UND MOLYBDÄN
IN EINEM NICHTISOTHERMEN STICKSTOFFPLASMA

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

ERWIN WIRZ

VON SOLOTHURN

Begutachtet von den Herren

Prof. Dr. H.R. Oswald

PD Dr. S. Vepřek

Zürich 1979



Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald und Herrn PD Dr. S. Vepřek unter deren Leitung diese Dissertation entstanden ist, danke ich herzlich für ihre Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt ferner Herrn Rolf Corbat (Anfertigung der Apparate), Herrn Bruno Thüler (Glasblasearbeiten), Herrn Armin Portmann (REM-Aufnahmen), meiner Frau, Marianne Wirz (Zeichnungen), Fräulein Elsbeth Gehrler (photographische Arbeiten) und Fräulein Erika Suppiger (Reinschrift der Arbeit).

Gedankt sei auch allen andern Mitarbeitern des Institutes, die mir in irgend einer Weise behilflich waren.

INHALTSVERZEICHNIS

=====

1.	<u>Theoretischer Teil</u>	5
1.1.	Einführung	5
1.2.	Der Plasmazustand	8
1.2.1.	Definition	8
1.2.2.	Isothermes-nichtisothermes Plasma	10
1.2.3.	Thermodynamische Wirkung des Plasmas	14
1.2.4.	Kinetische Wirkung des Plasmas	15
1.2.5.	Erzeugung von Plasmen zu Laborzwecken	16
2.	<u>Apparativer Teil</u>	19
2.1.	Konstruktion der Apparatur	19
2.1.1.	Beschreibung der Vakuum-Apparatur	19
2.1.2.	Aufbau des Entladungsrohres und der Waage ..	21
2.1.3.	Impedanzanpassung, Stabilisierung der Ent- ladung und Konstruktion der Elektroden	26
2.2.	Die Plasmaparameter	31
2.2.1.	Die elektrischen Parameter	31
2.2.2.	Temperaturmessungen	33
2.2.3.	Der Dissoziationsgrad	37
2.3.	Das typische Nitridierungsexperiment	38
3.	<u>Experimenteller Teil</u>	41
3.1.	Das System Niob-Stickstoff	41
3.1.1.	Literaturüberblick	41
3.1.2.	Nitridierungsexperimente und Auswertung	50
3.1.2.1.	Röntgenographische Auswertung	52
3.1.2.2.	Kinetische Auswertung	62
3.1.3.	Diskussion	67
3.2.	Das System Titan-Stickstoff	72
3.2.1.	Literaturüberblick	72

3.2.2.	Nitridierungsexperimente und Auswertung	85
3.2.2.1.	Röntgenographische Auswertung	86
3.2.2.2.	Kinetische Auswertung	96
3.2.2.3.	Morphologische Untersuchung, Tiefenprofile .	102
3.2.3.	Diskussion	110
3.3.	Das System Molybdän-Stickstoff	113
3.3.1.	Literaturüberblick	113
3.3.2.	Nitridierungsexperimente und Auswertung	121
3.3.2.1.	Röntgenographische Auswertung	121
3.3.2.2.	Kinetische Auswertung	132
3.3.2.3.	Morphologische Untersuchung, Tiefenprofile .	142
3.3.3.	Diskussion	151
4.	<u>Zusammenfassung</u>	154
5.	<u>Literaturverzeichnis</u>	156

1. THEORETISCHER TEIL =====

1.1. Einführung

In der vorliegenden Arbeit wird die Nitridierung von Metallfolien in einer Stickstoff - Niederdruck- Gasentladung beschrieben.

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Niederdruck - Gasentladungen ist deren Anisothermie. Darunter wird die Tatsache verstanden, dass sich die kinetische Temperatur der Neutralgasteilchen wesentlich von der Temperatur der Ionen und Elektronen unterscheidet.

Da die Energie eines solchen nichtisothermen Plasmas nur zu einem geringen Teil in der Translation, sondern hauptsächlich in der Dissoziation (vgl. Tab. 1) eines Molekül-gases enthalten ist, besitzt das System bei relativ geringen Neutralgastemperaturen eine grosse innere Energie.

Diese Nichtgleichgewichtseigenschaft kann in der präparativen Chemie für Reaktionen ausgenutzt werden, die entweder eine grosse Aktivierungsenergie benötigen, oder die stark endotherm sind.

Die Darstellung einiger Uebergangsmetallnitride sind solche für eine Synthese im nichtisothermen Plasma geeignete Reaktionen, denn die Nitridierung des Metalls mit molekularem Stickstoff läuft wegen der hohen Dissoziationsenergie des Stickstoffs in vielen Fällen nur langsam oder überhaupt nicht ab. Bei einzelnen Systemen müsste dabei in einem Temperaturbereich nitridiert werden, in dem die gebildeten Nitridphasen nicht mehr

stabil wären. Um bei vernünftigen Temperaturen Uebergangsmetallnitride darstellen zu können; benützt das klassische Nitridierungsverfahren meistens nicht molekularen Stickstoff, sondern man nitridiert im Ammoniakstrom. Dieses Verfahren schliesst jedoch den Einbau von Wasserstoff in das Metallgitter nicht aus, was die physikalischen, chemischen und strukturellen Eigenschaften der Produkte beeinflussen kann.

In einem Stickstoffplasma, in dem der Stickstoff zu einem grossen Teil dissoziiert vorliegt, erhofft man sich bei verhältnismässig niedrigen Neutralgastemperaturen überall dort, wo die Dissoziation des Stickstoffs an der Metalloberfläche geschwindigkeitsbestimmend ist, eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Auch bei Reaktionen, bei denen die Dissoziation nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, wie beispielsweise bei diffusionskontrollierten Reaktionen, ist eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Plasmanitridierung, verglichen mit Nitridierung im molekularen Stickstoff, denkbar. Dies vor allem deshalb, weil bei Nitridierung mit atomarem Stickstoff Plätze an der Metalloberfläche besetzt werden können, die bei Nitridierung mit molekularem Stickstoff endotherm sind. Das führt, verglichen mit der thermodynamischen Gleichgewichtssituation zu einer höheren Besetzungsdichte der chemisorbierten Teilchen an der Oberfläche. Der so veränderte Konzentrationsgradient kann die Diffusion der Stickstoffatome in das Metallgitter beschleunigen.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden Eigenschaften und Erzeugung verschiedener Plasmen vorgestellt (Abschn.1.2.1.-1.2.5.) .

Eine wesentliche Aufgabe, die es zu lösen gilt, besteht in der Konstruktion einer für unsere Belange geeigneten Apparatur. Das Ergebnis dieser Arbeit und die Messung einiger experimenteller Parameter sind in Kap. 2.1-2.3. zusammengestellt.

Im dritten Teil ist beschrieben, wie sich diese experimentelle Anordnung zur Darstellung von Uebergangsmetallnitriden einsetzen lässt. Dabei werden speziell Niobnitrid (Kap. 3.1.), Titannitrid (Kap. 3.2.) und Molybdännitrid (Kap. 3.3.) durch direkte Nitridierung der entsprechenden Metalle im Stickstoffplasma dargestellt. Die einzelnen Kapitel beinhalten jeweils eine Literaturübersicht des betreffenden Systems. Ferner werden kinetische, strukturelle und morphologische Resultate der jeweiligen Reaktion präsentiert und diskutiert.

1.2. Der Plasmazustand

1.2.1. Definition

Unter einem physikalischen Plasma versteht man ein teilweise oder vollständig ionisiertes Gas, in dem die über ein Volumenelement $\Delta V = \frac{4}{3} \pi l_D^3$ gemittelten Konzentrationen der positiven und negativen Ladungsträger gleich gross sind (Quasineutralität). l_D ist die Debyelänge; in typischen Niederdruckplasmen beträgt diese ungefähr 10^{-2} cm.

Entsprechend ihrer Art lassen sich eine Anzahl verschiedener Plasmatypes unterscheiden. Von den in der Natur vorkommenden Plasmen sind die thermischen Plasmen der Sterne, das interstellare Plasma, die Blitze, die Coronaentladungen und andere mehr zu erwähnen. Im Laboratorium kommen verschiedene Plasmen zum Einsatz. Die wichtigsten sind die Bogenentladung, die Glimmentladung und die Coronaentladung.

In Abb. 1 sind verschiedene Stickstoffplasmen gemäss ihrem Wärmeinhalt unterschieden ²⁾. Dabei entspricht die Gerade dem Energieinhalt eines idealen zweiatomigen Gases (ohne interne Freiheitsgrade) bei konstantem Druck als Funktion der Temperatur. Die ausgezogene Kurve beschreibt den Wärmeinhalt von Stickstoff unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen. Die schraffierten Gebiete beziehen sich auf die ungefähren Energieinhalte verschiedener Plasmen. Dabei entspricht die Temperatur des neutralen Gases der Translationsenergie seiner schweren Teilchen (Neutralgastemperatur). Es fällt auf, dass sich die in Abschn.1.2.2. beschriebenen nichtisothermen Niederdruckplasmen besonders stark von der thermodynamischen Gleichgewichtssituation (ausgezogene Kurve) unterscheiden.

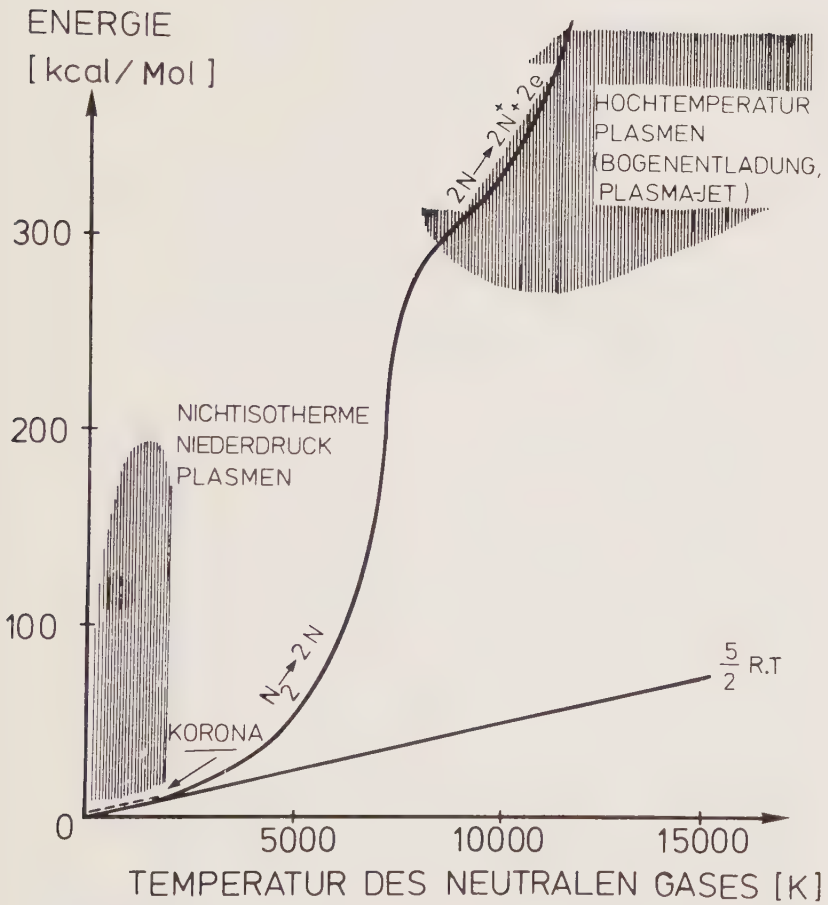


Abb. 1 Energie verschiedener Plasmen; nach ²⁾

1.2.2. Isothermes - nichtisothermes Plasma

Die in Abb. 1 erwähnten Plasmen werden in der Regel elektrisch erzeugt, d.h. die Energie des elektrischen Feldes wird durch das Elektronengas in translatorische, elektronische, vibratorische und rotatorische Energie der Moleküle umgewandelt.

Wegen der schwachen Energiekopplung des Elektronengases mit den schweren Teilchen in Niederdruckentladungen erreichen die Elektronen Temperaturen von mehreren tausend Kelvin, während die Translationstemperatur der schweren Teilchen (Neutralgastemperatur) nur einige hundert Kelvin betragen kann (Abb. 2).

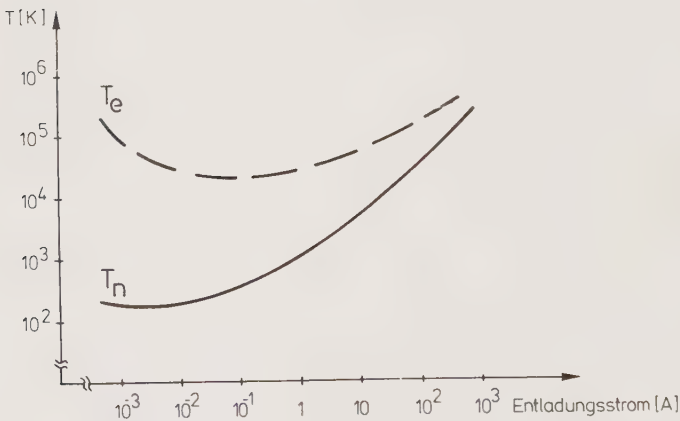


Abb. 2 Schematischer Verlauf der Elektronen-
temperatur (T_e) und der Neutralgas-
temperatur (T_n) als Funktion des Ent-
ladungsstromes ; nach ⁵⁾

Solche Plasmen befinden sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht; man bezeichnet diese als nichtisotherme Plasmen.

In starken Bogenentladungen und bei hohen Drucken ($p \geq 1 \text{ Atm}$) unterscheiden sich die Elektronentemperatur und die Translationstemperatur weniger. Man spricht bei solchen Plasmen von PLTE -, bzw. von LTE - Plasmen (Partial Local Thermal Equilibrium).

Beschreibung von typischen nichtisothermen Niederdruckplasmen: Für unsere präparativ-chemischen Belange sind die nichtisothermen Niederdruckentladungen von Interesse. Derartige Entladungen können sowohl mit Gleichstrom wie auch mit Wechselstrom erzeugt werden. Der Druck liegt typisch zwischen 0.1 und 10 Torr. Der Entladungsstrom kann 0.1 bis einige Ampères betragen ^{3) 4)}. Die innere Energie erreicht dann Werte, die unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen mehreren tausend Kelvin entsprechen würden. Die Temperatur des neutralen Gases kann jedoch weitgehend durch geeignete apparative Anordnung den Anforderungen eines bestimmten Experimentes angepasst werden. So ist es beispielsweise möglich, Gasentladungen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes aufrecht zu erhalten. In unseren Experimenten wird die Neutralgastemperatur durch die Wahl der Plasmamparameter in einem Bereich zwischen 700 K und 1000 K einstellbar.

Die in solchen Plasmen auftretenden Spezies haben folgende Konzentrationsbereiche:

Elektronenkonzentration: $10^8 - 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$;

Konzentration metastabiler Atome: $10^{10} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ⁵⁾.

Für Plasmen molekularer Gase ist in diesem Zusammenhang der Dissoziationsgrad von Bedeutung. Bei einem Entladungsstrom

von einigen hundert mA kann ein Molekülgas zu einigen zehn Prozent dissoziiert sein ⁶⁾, was einem Energieinhalt von einigen zehn kcal / Mol entspricht. Dies ist der grösste Beitrag zur gesamten inneren Energie derartiger Plasmen. Der Grund für so hohe Dissoziationsgrade liegt in der schnellen, durch Elektronenstösse hervorgerufenen Dissoziation der Moleküle. Die Rekombination der Atome, die vorwiegend an der Wand des Entladungsröhrers stattfindet, ist hingegen langsam.

Als ein Beispiel gibt Tab. 1 die Beiträge der einzelnen Freiheitsgrade zur Gesamtenergie einer Stickstoff-H.F. - Entladung ⁶⁾. Die Angaben gelten für eine Entladung mit folgenden Parametern:

Frequenz: 27 MHz ; Druck: 1 Torr ;

Druck x Durchmesser des Entladungsröhrers : 10 Torr cm;

Entladungsstrom / Durchmesser : 1 A / cm ;

Dissoziationsgrad: 0,6 ; Neutralgastemperatur: 873K

$E_{\text{transl.}}$	=	1.8	[kcal Mol ⁻¹]
$E_{\text{rot.}}$	$\cong$	1.8	— " —
$E_{\text{vib.}}$	$\geq$	1.8	— " —
$E_{\text{diss.}}$	$\cong$	135.	— " —
$E_{\text{metastab.}}$	$\leq$	6.	— " —
$E_{\text{kurzlebige Zust.}}$	$\cong$	0.3	— " —
E_{Ionen}	$\cong$	10^{-3}	— " —
$E_{\text{Elektronen}}$	$\cong$	10^{-3}	— " —

Tab. 1 Verteilung der Energie einer Stickstoff- H.F.-
Entladung auf die verschiedenen Untersysteme;
nach ⁶⁾

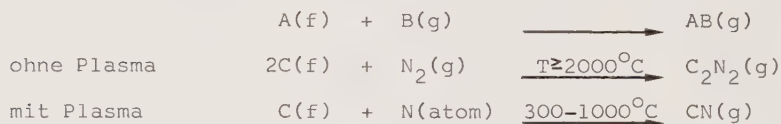
1.2.3. Thermodynamische Wirkung des Plasmas

In einer starken Stickstoffentladung stehen bei einer Neutralgastemperatur von 400 - 800 K bis zu 135 kcal/Mol an innerer Energie zur Verfügung (vgl. Tab. 1). Diese Tatsache hat, verglichen mit einer thermodynamischen Gleichgewichtssituation, eine drastische Veränderung des ganzen Chemismus' einer im Plasma stattfindenden Reaktion zur Folge.

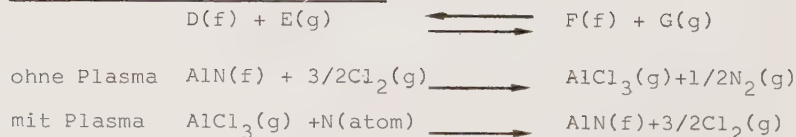
Unter Ausnützung dieser grossen inneren Energie können chemische Reaktionen, welche einer hohen Reaktionsenthalpie bedürfen, unter Plasmabedingungen bei relativ niederen Neutralgastemperaturen ablaufen. Diese Auswirkung des Plasmas ist allgemein als " thermodynamischer Effekt" bekannt ⁷⁾.

Beispiele, wo dieser Effekt mit Erfolg ausgenutzt werden kann, sind etwa die folgenden:

- Chemische Verdampfung ¹²⁾ :



- Abscheidung aus der Gasphase ¹⁾⁷⁾:



Die theoretische Behandlung der Reaktionen kann nicht über die thermodynamische Gleichgewichtsberechnung erfolgen ⁶⁾. Die Berechnung mit Hilfe der statistischen

Nichtgleichgewichtsphysik ist jedoch wegen des häufig fehlenden Datenmaterials bis auf einige wenige, chemisch kaum interessante Systeme nicht durchführbar

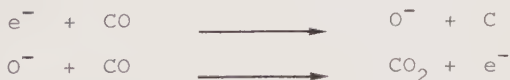
1.2.4. Kinetische Wirkung des Plasmas

Ist eine Reaktion (ohne Plasma) thermodynamisch zwar möglich, aus kinetischen Gründen (hohe Aktivierungsenergie) jedoch gehindert, kann sie durch eine schwache Entladung katalysiert werden.

Ein gut untersuchtes Beispiel, das den Einfluss eines Plasmas auf eine kinetisch gehinderte Reaktion demonstriert, ist die Boudouard - Reaktion ²⁾:



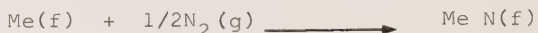
Bei 300 K ist CO thermodynamisch nicht stabil; man erwartet also eine Verschiebung des Gleichgewichts nach links. Es sollte sich festen Kohlenstoff abscheiden. Die Reaktion ist jedoch wegen der hohen Dissoziationsenergie des Kohlenmonoxids von 254 kcal/Mol kinetisch gehemmt. In einer schwachen Entladung stellt man jedoch sofortige Abscheidung von Kohlenstoff fest. Massenspektrometrische Untersuchungen ⁹⁾ haben gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Elektronenkonzentration abhängt. Ueber die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und durch Vergleiche mit theoretisch hergeleiteten Werten für mögliche Mechanismen konnte auf folgende Ion-Molekül Reaktionen geschlossen werden:



Auch die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Nitrierung von Metallen basiert auf diesem kinetischen

Effekt des Plasmas.

Mit molekularem Stickstoff läuft die Oberflächenreaktion



bei niedrigen Temperaturen wegen der hohen Dissoziationsenergie des Stickstoffs von 225 kcal/Mol oft nur langsam ab. Der Einsatz einer Stickstoffentladung, in welcher der Stickstoff teilweise dissoziiert vorliegt, kann jedoch in Fällen, wo die Dissoziation geschwindigkeitsbestimmend ist, eine Beschleunigung der Reaktion bewirken. Thermodynamischer und kinetischer Effekt treten in den meisten Fällen gemeinsam auf und können selten getrennt beobachtet werden. Eine Ausnahme stellt das oben erwähnte Boudouardgleichgewicht dar. Hier gelang es, beide Effekte getrennt zu demonstrieren ⁹⁾.

1.2.5. Erzeugung von Plasmen zu Laborzwecken

Abgesehen von wenigen Ausnahmen, wie der Abscheidung von Festkörpern auf dünnen Drähten, verlangt man für präparative Arbeiten Entladungen, deren Eigenschaften zumindest über ein Volumen von einigen cm³ keine Gradienten der Plasmazusammensetzung und der Temperatur aufweisen. Dafür bieten sich Gleichstrom und hochfrequente Glimmentladungen an.

Gleichstromentladungen werden in der Regel dort bevorzugt, wo der Einsatz empfindlicher elektronischer Instrumente, wie Massenspektrometer, optische und IR - Spektrometer oder Thermoelemente vorgesehen ist, da ein Hochfrequenzfeld die Messungen beeinträchtigen könnte. Die Äquivalenz der positiven Säule einer Gleichstromentladung und der elektrisch quasineutralen Säule einer 10-100 MHz Hochfrequenzentladung gestatten es, die in einer Gleichstromentladung ermittelten Daten auf die Hochfrequenzentladung zu übertragen ⁵⁾.

Hochfrequenzentladungen können in Quarz oder Pyrex Röhren zwischen zwei äusseren oder inneren Elektroden aufrecht-erhalten werden (kapazitive Ankopplung). Bei Leistungen, die einige hundert Watt übersteigen, müssen die Elektroden, damit das Entladungsrohr nicht beschädigt wird, gekühlt werden.

Im Prinzip eignet sich jede Frequenz von 50 Hz bis in den GHz - Bereich, um ein unter vermindertem Druck stehendes Gas anzuregen. Bei niedrigen Frequenzen müssen jedoch, um eine Entladung aufrecht erhalten zu können, höhere Spannungen angelegt werden (Erklärung s. unten). Dies führt zu einer grösseren Belastung des Plasmarohres. Da für unsere Arbeiten ein Generator mit tiefer Frequenz (1MHz) zur Verfügung stand, sahen wir uns diesem Problem gegenübergestellt.

Abb. 3 zeigt schematisch ein Entladungsrohr und den dazugehörigen H.F.-Stromkreis.

- Dabei bedeuten:
- 1,1' Kapazität des Kondensators, bestehend aus den Elektroden, der Glaswand und den Elektrodengebieten, C
 - 2,2' Impedanz der Elektrodengebiete, Z
 - 3, Ohm'scher Widerstand der Plasmasäule, R

Bei einem Entladungsstrom i ist die angelegte Spannung gegeben durch:

$$U = i \left(\frac{2}{j\omega C} + 2Z + R \right),$$

Wo $\omega = 2\pi f$ ist (f = Frequenz des Generators).

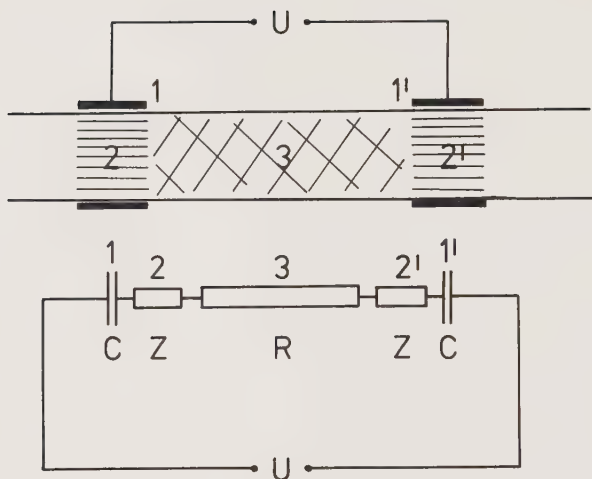


Abb. 3 Entladungsrrohr mit äusseren Elektroden (oben)
und dem dazugehörigen, äquivalenten H.F.-Strom-
kreis (unten)

Die Impedanz Z nimmt, wegen der zunehmenden Verluste der geladenen Teilchen während einer Periode des H.F.-Feldes, mit abnehmender Frequenz zu. Dies bedeutet, dass der Term $(2/j\omega C + 2Z)$ mit abnehmender Frequenz zunimmt⁷⁾. Diese Zunahme muss, damit der Entladungstrom konstant bleibt, durch eine Zunahme der Spannung U kompensiert werden. Bei hohen Spannungen steigt jedoch die Gefahr von elektrischen Durchschlägen durch das Plasmarohr. Aus diesem Grund haben wir eine Anordnung mit inneren Elektroden (vgl. Abschn. 2.1.3.) entwickelt.

2. A P P A R A T I V E R T E I L

=====

2.1. K o n s t r u k t i o n d e r A p p a r a t u r

2.1.1. Beschreibung der Vakuumapparatur

Abb. 4 zeigt den schematischen Aufbau der Versuchs-
apparatur:

Stickstoff (N_2 -spezial der Firma Schweissttechnik, Regensburg; Reinheit 99.999%; Verunreinigungen: O_2 : 5 vppm, H_2O : 5 vppm) wird der Druckflasche (1) entnommen. Das Gas wird mittels Oxysorb (2) (Firma: Messer, Griesheim) nachgereinigt. Das Hg-Ueberdruckventil (3) sorgt in diesem Teil der Apparatur für einen leichten Stickstoffüberdruck. In der Kühlfalle (4) können andere Gase, wie beispielsweise Chlor, kondensiert werden, die dann entsprechend ihrem Dampfdruck bei der Temperatur des Kühlmediums dem Stickstoff beigemischt werden können. Dieses Vorgehen ist wichtig bei den hier nicht beschriebenen Experimenten zum chemischen Transport. Anstelle der Kühlfalle hat man hier ferner die Möglichkeit, eine Wasserstoffdruckflasche anzuschliessen. Das H_2 -Plasma dient hier zur Reinigung des Entladungsrohres, gelegentlich auch zur Reinigung der Probenoberflächen. Das Nadelventil (5) gestattet die Druckregulierung im Vakuumteil der Apparatur. Der Stickstoffdruck wird während der Nitridierung auf einen gewünschten Wert zwischen 0.5 und 2.5 Torr eingestellt. Dabei beträgt die Stickstoffdurchflussrate im Entladungsrohr $0.16 \text{ Torr l sec}^{-1}$ bis $0.4 \text{ Torr l sec}^{-1}$. Der Druck wird mit einem Oelmanometer (6) gemessen. (Siliconöl, DC 704, Dichte: 1.06 g/cm^3 , Partialdruck bei 25°C : 10^{-8} Torr).

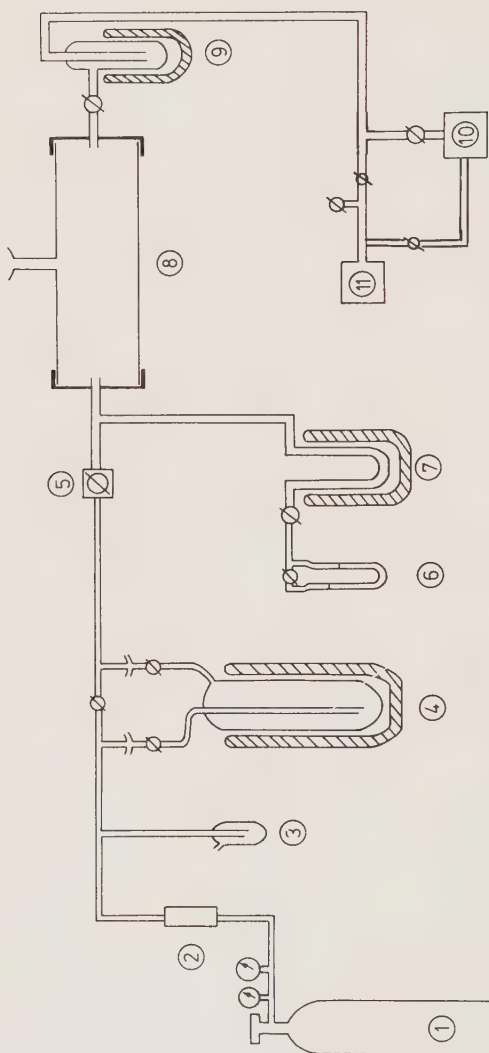


Abb. 4 Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung
(Beschreibung s. Text)

Die Genauigkeit der Druckmessung beträgt ± 0.05 Torr. Zwischen Oelmanometer und Entladungsrohr kann bei Bedarf eine Kühlfalle (7) dazugeschaltet werden. Dies betrifft die Durchführung von Kristallzüchtexperimenten, die teilweise in korrosiver Atmosphäre durchgeführt werden; diese Experimente sind im Rahmen dieser Arbeit nicht beschrieben. Die Vakuumpumpen (Hg-Diffusions- (10) und Rotationspumpe (11)) sind durch eine weitere Kühlfalle (9) geschützt. Das Entladungsrohr (8) wird im folgenden Abschnitt eingehend beschrieben. Die Leckrate des Vakuumteils der Apparatur ist kleiner als 10^{-6} Torr l sec $^{-1}$.

2.1.2. Aufbau des Entladungsrohres und der Waage

Das Entladungsrohr besteht aus einem 80cm langen Pyrexrohr (1) von 10cm Durchmesser (vgl. Abb. 5). Das Rohr wird an beiden Enden durch die als Flansche gearbeiteten inneren Elektroden (2) abgeschlossen. Eine detaillierte Beschreibung der Konstruktion der Elektroden findet sich in Kap. 2.1.3. Das Entladungsrohr ist bei den Elektroden doppelwandig. Dadurch werden die O-Ringdichtungen der Elektrodenflansche thermisch weniger beansprucht (Details s. Abb. 9). Durch die beiden Elektroden führen die Gas Zu- und Ableitung (3). In der Mitte des Entladungsrohres befindet sich ein Stutzen (4), der zur Einführung der Proben (5) dient. Die Probe selbst kann an einer Federwaage (6) aufgehängt werden (Details zur Federwaage s. Abb. 6 und Abb. 16). Die Grösse der Proben (1.7x1.2cm) wird so gewählt, dass ihre Abmessungen viel kleiner als der Rohrdurchmesser sind. Unter dieser Bedingung können die radialen Gradienten der Plasmaparameter vernachlässigt werden. Die Gewichtszunahme der Proben kann in situ mittels einer Quarzspiralwaage (6) kontinuierlich gemessen werden.

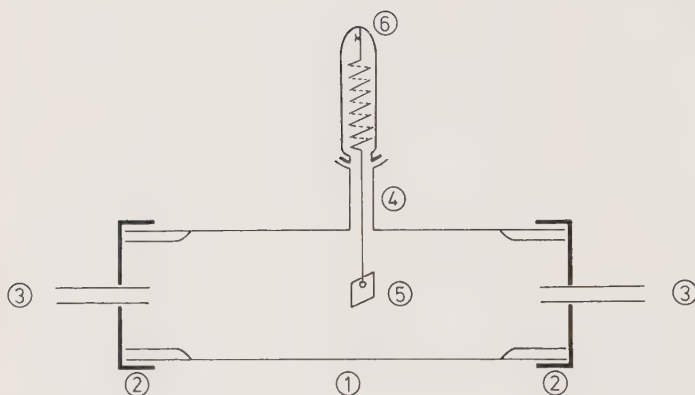


Abb.5 Schematische Darstellung des Entladungsrohres

Die Probe ist mit einem Quarzfaden an die Spirale gehängt. Am Quarzfaden ist eine Markierung angebracht. Mit einem Ablesefernrohr können vertikale Verschiebungen dieser Markierung und dadurch die Längenzunahme der Quarzspirale erfasst werden. Die Empfindlichkeit der Quarzspirale (Fa. Auer-Bittmann) beträgt etwa 4 mm pro 10 mg Gewichtsänderung. Ueber eine Eichkurve (Abb. 7) können Gewichtsänderungen der Probe mit $\pm 15 \mu\text{g}$ Genauigkeit bestimmt werden. Zusätzlich wurden die totalen Gewichtszunahmen nach Versuchsende auf einer Mikrowaage ($\pm 3 \mu\text{g}$) kontrolliert.

Die Aufhängung der Quarzspirale (Abb. 6) ist so konstruiert, dass eine Auf- und Abwärtsbewegung ermöglicht wird. Dadurch können die Proben in die Rohrmitte justiert und die Markierung am Quarzfaden in das

Gesichtsfeld des Ablesefernrohres gebracht werden. Die Konstruktion besteht im wesentlichen aus einem Messingstab mit Haken (1) und einem an die Flansche (6) und (9) angeschweissten Wellenbalg(7). Eine Justiermutter (3) gestattet es, die Anordnung mit Hilfe der Führungsstäbe (4) und der Federn (5) auseinander zu ziehen oder zu stauchen. Es hat sich gezeigt, dass wegen der Erschütterungen, verursacht durch den Ventilator des H.F.-Generators, die Gewichtsänderungen zu wenig genau festgestellt werden können. Zur Messung muss deshalb die Entladung ausgeschaltet und mit der Ablesung bis zur Temperaturkonstanz aller Apparateile zugewartet werden.

Zur Erstellung der Eichkurven wurde eine Probe an der Waage hängend nitridiert, mittels Ablesefernrohr die Längenausdehnung festgestellt (in Skalenteile des Mikrometers) und die Gewichtszunahme der Probe mit einer Mikrowaage (der Fa. Mettler $\pm 3 \mu\text{g}$) ermittelt. Die so ermittelten Eichkurven (Abb.7), sind vor neuen Nitridierungen jeweils neu erstellt, bzw. nachgeprüft worden.

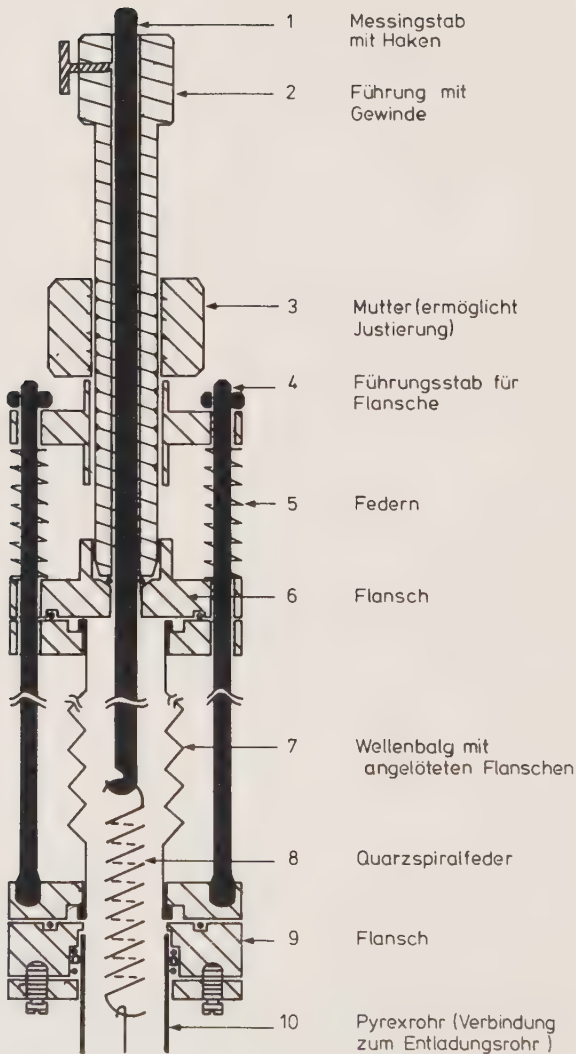


Abb. 6 Aufhänge und Justiervorrichtung der Quarzspiralwaage.



Abb. 7 Beispiel einer Eichkurve für
eine Quarzspirale

2.1.3. Impedanzanpassung, Stabilisierung der Entladung und Konstruktion der Elektroden

Um die volle Leistung (einige kW) des Hochfrequenzgenerators in die Entladung einspeisen zu können, ist es nötig, die Ausgangsimpedanz des Generators auf die Impedanz der Entladung zu transformieren.

Bei einer Frequenz von 1 MHz (Generator der Fa. Philips; Typ PH 1004/10) ist dies durch einen einfachen Transformator mit einem Resonanzkreis gewährleistet (Abb. 8).

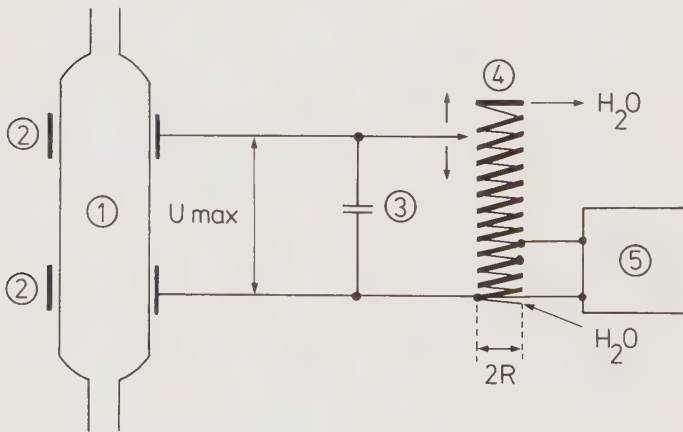


Abb. 8 Impedanzanpassung eines Entladungsrohres mit äusseren Elektroden. Die Anpassung mit inneren Elektroden ist analog (vgl. Abb.6).

- Dabei bedeuten:
- (1) Entladungsrohr
 - (2) äussere, wassergekühlte Elektroden
 - (3) keramischer Kondensator ($C = 800 \text{ pF}$)
 - (4) wassergekühlte Spule aus Kupferrohr
($2R = 17 \text{ cm}$; Länge: 15 cm ; 1 Windung/
 cm ; Durchmesser des Kupferrohres:
 0.6 cm)
 - (5) H.F.-Generator (4 kW); U_{max} : bis zu 15 kV

Wegen ihrer negativen Strom-Spannungs Charakteristik muss eine Gleichstromentladung mittels eines in den Stromkreis in Serie geschalteten Widerstandes stabilisiert werden.

Im Falle einer H.F.-Entladung wirken die folgenden zwei Effekte stabilisierend:

1. Mit zunehmender Elektronenkonzentration, d.h. mit zunehmendem Entladungsstrom, nehmen die Leistungsverluste zu. Dies führt zu einer Abnahme des "Qualitätsfaktors" des Schwingkreises.
2. Bei Verwendung äusserer Elektroden bewirkt die Impedanz des Kondensators, bestehend aus den Elektroden, der Glaswand des Entladungsrohres (Dielektrikum) und des Plasmas in der Wandnähe, eine Stabilisierung. Werden innere Elektroden (Abb. 6) eingesetzt, fällt dieser Beitrag zur Stabilisierung weg. Hier wird, im Leistungsbereich $1-4 \text{ kW}$, mit gutem Erfolg ein wassergekühlter Seriewiderstand von 112Ω zur Stabilisierung eingesetzt.

Um Verunreinigung des Plasmas durch das Elektrodenmaterial zu vermeiden, wird man versuchen, mit äusseren Elektroden zu arbeiten. In diesem Fall beträgt die nötige H.F.-Spannung

mehr als 10 kV, weil der Spannungsabfall durch die Wand bei der gegebenen Frequenz von 1 MHz, sehr gross ist. Die Spannungstransformation wird durch Einstellen des Verhältnisses der Windungszahlen an der Spule (4) bewerkstelligt. Die Glaswand der Entladungsröhre wird durch die benötigten hohen Spannungen stark beansprucht. Oft hält sie der Beanspruchung nur kurze Zeit stand. Nach einigen Stunden Betriebsdauer kommt es daher zu elektrischen Durchschlägen.

Aus diesem Grund werden die meisten hier beschriebenen Experimente in einer Anordnung mit inneren Elektroden durchgeführt. Die Elektroden sind als Flansche gearbeitet, die das Entladungsrohr abschliessen. Durch eine geeignete Konstruktion ist für ausreichende Kühlung gesorgt. Ferner ist darauf zu achten, dass die Temperatur der O-Ringe, die zur Abdichtung gegen die Wand der Entladungsröhre dienen, 200°C nicht übersteigt. Nach zahlreichen Vorversuchen hat sich die in Abb. 9 wiedergegebene Anordnung am besten bewährt.

Das Entladungsrohr (1) wird von der Elektrode (2) (Material: Anticorodal 112) durch eine doppelte O-Ring-Dichtung (3) gegen den Aussendruck abgedichtet. Ein Wasserkühlmantel (4) sorgt für ausreichende Kühlung. Der Wasserdurchfluss beträgt etwa 2 l/ Min. Bei der Konstruktion wurde darauf geachtet, dass die Kühlung auf eine möglichst grosse Oberfläche der Elektrode einwirkt. Der Kühlmantel ist mit einem Messingrohr (5) abgedichtet. Die Schrauben (6) dienen zur Befestigung der elektrischen Zuleitungen. Das Gasauslassrohr (7) wird axial durch die Elektrode geführt und ebenfalls mittels O-Ring abgedichtet. Um die O-Ringe (3) gegen zu starke Aufheizung durch das Plasma zu schützen,

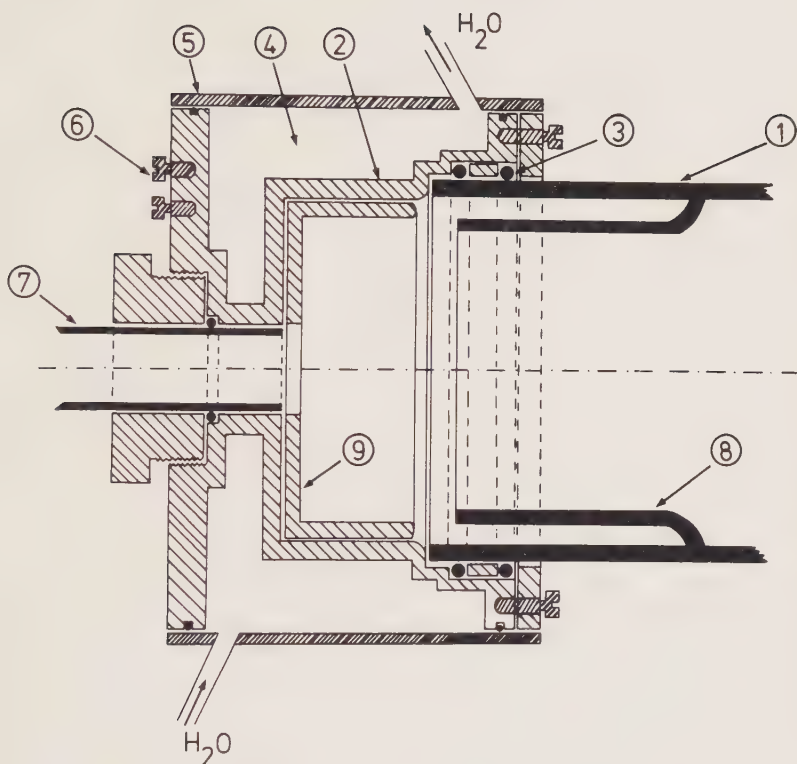


Abb. 9 Innere Elektroden für die Nitridierung
(Beschreibung im Text)

ist das Entladungsrohr an seinen Enden doppelwandig (8).
Da das Elektrodenmaterial im Laufe der Zeit durch Zer-
stäubung abgetragen wird, ist es von Vorteil, einen
Einsatz aus Aluminium einzupressen (9).

Dieser kann nach Bedarf gereinigt oder ausgewechselt werden. Ferner besteht auch die Möglichkeit, diesen aus dem gleichen Material wie die Probe anzufertigen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Produkte, die aus der Zerstäubung des Elektrodenmaterials entstehen, sich in einem Abstand von einigen Zentimetern von der Elektrode an der Glaswand niederschlagen und so zu keiner merk-
baren Verunreinigung in der Rohrmitte führen.

2.2. Die Plasmaparameter

2.2.1. Die elektrischen Parameter

Zur Charakterisierung des Plasmas wird im Rahmen dieser Arbeit die vom Generator in die Entladung abgegebene Leistung gemessen. Abb.10 zeigt die Abhängigkeit der Leistung vom dazugehörigen Entladungsstrom. Zu den Kurven muss bemerkt werden, dass mit der zur Verfügung stehenden Hochfrequenzsonde nur Entladungsströme bis maximal 2.4 A gemessen werden können. Ferner sind die Messungen mit einem recht grossen Fehler behaftet. Dies vor allem deswegen, weil die Anodenspannung industrieller Hochfrequenzgeneratoren, so auch des unseren, nicht gefiltert ist. Aus diesem Grund ist der Hochfrequenzstrom mit der Netzfrequenz moduliert, was sich auf die Genauigkeit der Strommessung, bzw. auf die Ablesegenauigkeit auf dem Oszillographen, negativ auswirkt.

Die dazugehörige Volt-Ampèrecharakteristik zeigt Abb. 11 und in Abb. 12 ist die Abhängigkeit der Brennspannung vom Stickstoffdruck im Entladungsröhr dargestellt.

Sämtliche Kurven beziehen sich auf ein Röhr mit 10 cm Durchmesser, 80 cm Länge und inneren Elektroden.

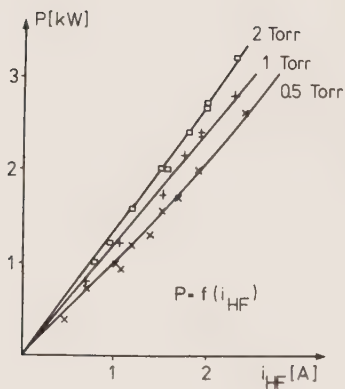


Abb. 10 Leistung-Strom Kurven für N_2 -Entladung

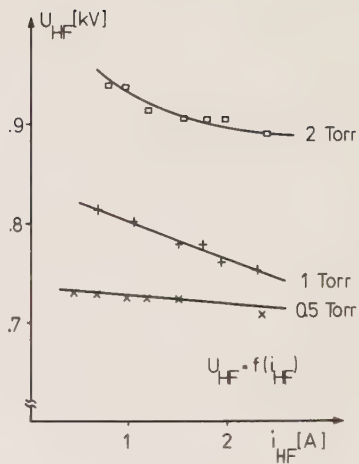


Abb. 11 Brennspannung-Strom Kurven für N_2 -Entladung

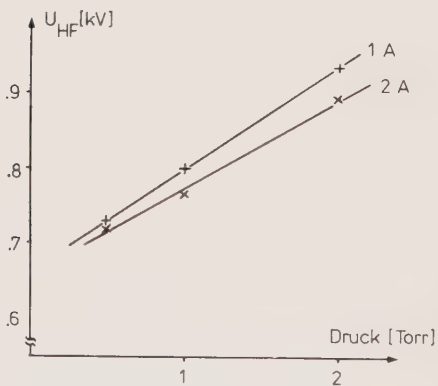


Abb. 12 Abhängigkeit der Brennspannung vom Stickstoffdruck

2.2.2. Temperaturmessungen

Für die vorliegende Arbeit ist die Temperatur des neutralen Gases und die Temperatur einer Festkörperoberfläche in der Entladung von grundsätzlicher Bedeutung. die Elektronentemperatur ist im Zusammenhang mit der Berechnung der Plasmazusammensetzung wichtig. Für unsere Belange fällt sie jedoch nicht direkt ins Gewicht. Indirekt ist sie in der Neutralgas-, in der Festkörperoberflächentemperatur und im Dissoziationsgrad mit einbezogen.

Die Temperatur eines sich in der Entladung befindlichen Festkörpers ist eine komplizierte Funktion der katalytischen Wirkung seiner Oberfläche für die Rekombination von Atomen, der Fähigkeit des Festkörpers, die bei der Rekombination abgegebene Energie aufzunehmen, sowie der thermischen Leitfähigkeit des Plasmas und der Emissivität der Festkörperoberfläche.

Bemerkungen zur Temperaturmesstechnik

Zur Temperaturmessung ist aus folgenden Gründen der Einsatz eines Thermoelementes ungünstig:

- Das Thermoelement würde als Elektrode wirken, wodurch die Plasmaparameter, hier im speziellen die Temperatur, in seiner Umgebung verfälscht würden.
- Im Messkreis des Instrumentes würden durch das H.F.-Feld Parasitärströme induziert, die mit einem L - C Filter nur mühsam vollständig eliminiert werden können ¹⁰⁾.

Die besten Resultate erzielt man mit einem Gasthermometer ⁷⁾. Seine Verwendung als Routineinstrument ist jedoch ziemlich umständlich. Vergleichsmessungen haben gezeigt,

dass auch mit einem Ga-Quarzthermometer (z.B. der Firma Amarell: Ga-Quarzthermometer 0-1000⁰C) genügend genaue Temperaturmessungen durchgeführt werden können. Bei der Bestimmung der Temperaturen der einzelnen Metalle wird das Thermometer mit einer Folie des betreffenden Metalls umwickelt. Das so präparierte Thermometer wird nun der Entladung ausgesetzt.

Die Temperatur einer Probe in einer Stickstoffentladung ist bei einigen Metallen nicht konstant, obgleich die Plasmaparameter konstant belassen werden. Diese Tatsache wird bei der Auswertung und der Diskussion der kinetischen Ergebnisse von Bedeutung sein. Die Ursache für das zeitliche Verhalten der Proben temperatur liegt in einer sich kontinuierlich verändernden Oberfläche. Das reine Metall katalysiert die Rekombination der Stickstoffatome stärker als die nitridierte Oberfläche. Abb. 13 zeigt die zeitliche Abhängigkeit der Temperatur für die Metalle Niob, Molybdän und Titan. Es fällt auf, dass im Falle des Niobs besonders grosse Temperaturunterschiede auftreten. Aus dem Verlauf der Kurven lässt sich durch Extrapolation eine Anfangstemperatur nur ungefähr abschätzen. Einen Hinweis auf die Anfangstemperatur liefert die Auswertung der Nitridierungsexperimente (Kap. 3.1.2.2.). Für Niob kann empirisch folgende Beziehung zwischen Endtemperatur T_E , d.h. der Temperatur der bereits während einiger Stunden nitridierten Metallfolie, und der Anfangstemperatur T_A , d.h. der Temperatur der reinen Metalloberfläche zu Beginn der Nitridierung, gefunden werden (vgl. Abb. 27).

$$T_A = T_E + 3.24 \cdot 10^{-5} \exp(0.016 T_E) \quad T \text{ in [K]}$$

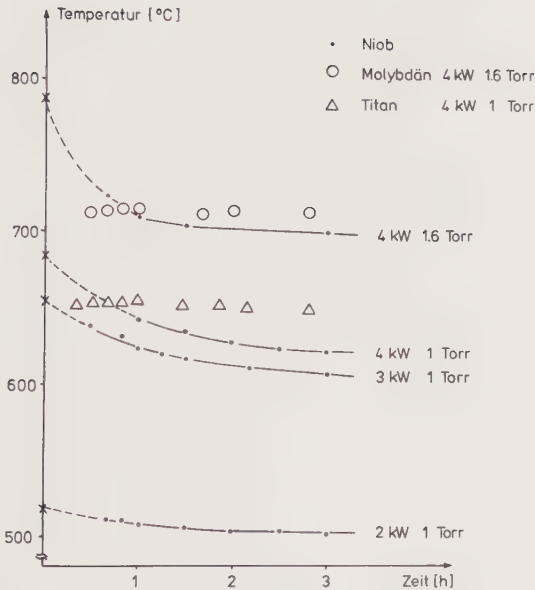


Abb. 13 Beispiele für den zeitlichen Verlauf der Temperatur von Metalloberflächen in einer Stickstoffentladung (x: nach Abb. 27 ermittelte Anfangstemperatur für Niob)

Abb. 14 zeigt den Verlauf der Temperatur einer nitridierten Nioboberfläche (T_E) als Funktion der Ausgangsleistung des Generators unter Konstanthaltung des Stickstoffdruckes. Kurve a) wurde gemessen, indem das Entladungsrohr aussen mit einem Asbestband thermisch isoliert wurde. Dies ist durch die Bemerkung "isoliertes Rohr" angezeigt.

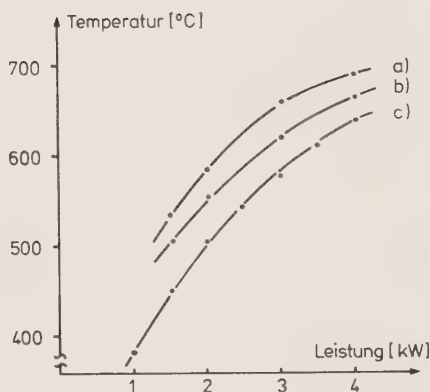


Abb. 14 Temperaturverlauf nitridierter Niob-Folien (T_E)
als Funktion der Generatorleistung
a) 1.5 Torr "isoliertes Rohr"
b) 1.5 Torr
c) 1 Torr

In Abb. 15 ist der Temperaturverlauf einer nitridierten Molybdän-, bzw. einer Titan-Folie auf analoge Art dargestellt. Eine durch Phosphorsäure vergiftete Quarzoberfläche gibt, wegen ihres niedrigen Rekombinationskoeffizienten für Stickstoffatome, annähernd die Neutralgastemperatur wieder ¹¹⁾.

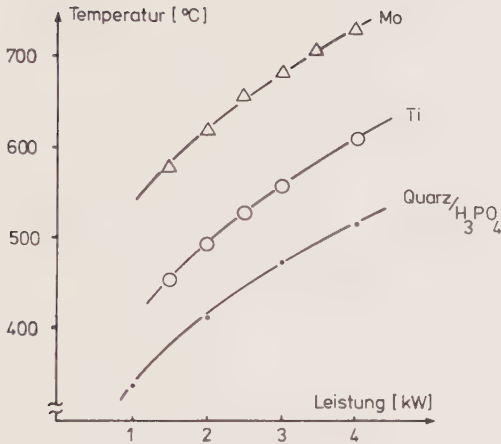


Abb. 15 Temperaturverlauf nitridierter Mo- und Ti- Folien; sowie der Neutralgastemperatur (Quarz / H₃PO₄); alle Kurven wurden bei einem Stickstoffdruck von 1 Torr gemessen

2.2.3. Der Dissoziationsgrad

Bei Gasdrucken zwischen 1 und 3 Torr wird der Grad der Stickstoffdissoziation durch Vergleich mit ähnlichen experimentellen Anordnungen ¹²⁾ auf einige zehn Prozent geschätzt. Es ist gezeigt worden ¹³⁾, dass bei einem Rohrdurchmesser von 10 cm in diesem Druckbereich der Dissoziationsgrad seinen maximalen Wert erreicht; deshalb werden unsere Experimente in diesem, dem optimalen, Druckbereich durchgeführt.

2.3. Das typische Nitridierungsexperiment

Der Dissoziationsgrad, die Neutralgastemperatur und die Temperatur eines sich in der Entladung befindlichen Festkörpers können durch geeignete Wahl der experimentellen Bedingungen wie Druck, Entladungsstrom und des Rohrdurchmessers innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Diese experimentellen Bedingungen zur Nitridierung von Metallfolien lassen sich zusammenfassend folgendermassen charakterisieren: Die Standardexperimente werden in einem Rohr von 80 cm Länge und 10 cm Durchmesser durchgeführt. Die H.F.-Spannung an den Elektroden liegt typisch zwischen 0.7 und 1 kV. Dabei erreicht der H.F.-Strom Werte zwischen 0.5 und 3A, und die Ausgangsleistung des Generators beträgt 1 - 4 kW. Der Stickstoffdruck wird zwischen 0.5 und 2.5 Torr eingestellt. Es wird in strömendem Stickstoff gearbeitet. Bei den genannten Drucken variiert die Stickstoffdurchflussrate zwischen 0.16 und 0.4 Torr $l\ s^{-1}$. Die Temperatur der Metallfolien hängt z.T. vom Zustand der Oberfläche und vom gewählten Metall selbst ab. Sie kann innerhalb eines Bereiches zwischen 400°C und 800°C eingestellt werden.

Nachdem im Kap.2 bisher gesagtem präsentiert sich die experimentelle Anordnung für die Mehrzahl der Nitridierungsexperimente gemäss der Abb. 16.

Die Proben selber wurden für die Experimente folgendermassen vorbereitet:

Die Metallfolien wurden auf eine Grösse von etwa 1.7 x 1.2 cm zugeschnitten, vermessen und gewogen. Danach wurden sie nacheinander mit Wasser, Aethanol und Aceton jeweils im Ultraschallbad gereinigt. Nach dem Einhängen der Proben an die Federwaage, was unter strömendem Stickstoff geschieht, wird das Vakuumsystem verschlossen, und bevor der

gewünschte Druck eingestellt und die Entladung gezündet wird, wird der Vakuumteil dreimal mit Stickstoff geflutet.

Nach einigen hundert Betriebsstunden wird eine Reinigung der Elektroden notwendig. Auf den aus Aluminium bestehenden Elektrodeneinsätzen (5) der Abb. 16) bildet sich im Laufe der Zeit eine Aluminiumnitridschicht. Diese wird durch mechanisches Abdrehen auf der Drehbank entfernt.

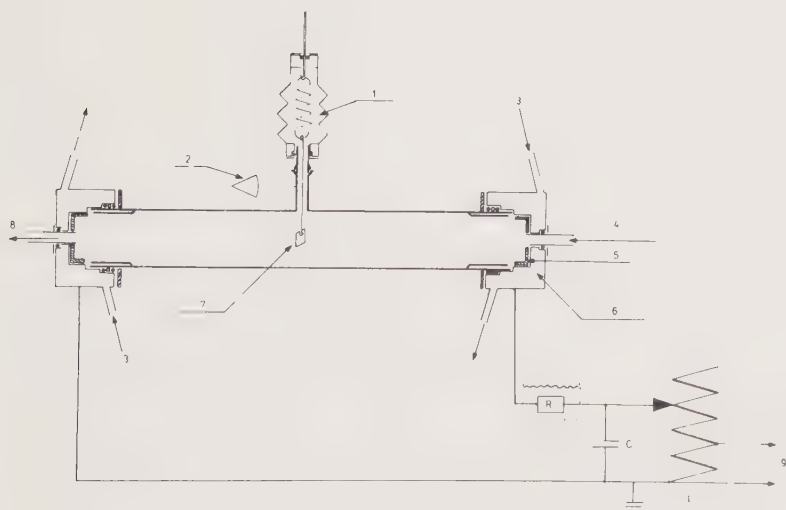


Abb. 16 Die bewährte experimentelle Anordnung für Nitridierungsexperimente

- Dabei bedeuten:
- (1) Waage (Details in Abb. 6)
 - (2) Ablesefernrrohr
 - (3) Kühlwasser
 - (4) Gaseinlass
 - (5) Elektrodeneinsatz
 - (6) Elektrode (Details in Abb. 9)
 - (7) Probe
 - (8) Gasauslass
 - (9) Hochfrequenzgenerator (1 MHz; 4 kW)

Zur Anpassung und Stabilisierung:

L: Spule aus Kupferrohr ($\varnothing$ 0.6cm) wassergekühlt
(l = 15cm; d = 17cm; $\frac{N}{l} = 1 \text{ cm}^{-1}$; Verhältnis der
Windungszahlen : $\frac{N_1}{N_2} = \frac{10.75}{1.75}$

C: Plattenkondensator' (800 pF)

R: Schichtwiderstand (112 Ω) in Kühlbad

3. EXPERIMENTELLER TEIL =====

3.1. Das System Niob-Stickstoff

3.1.1. Literaturüberblick

Niobnitride, die eine Zusammensetzung nahe $\text{NbN}_{1.0}$ haben, interessieren wegen ihren guten Supraleiteigenschaften. So wurde beim kubischen δ -NbN eine der höchsten Sprungtemperaturen (17.3 K) für binäre Supraleiter gefunden ¹⁴⁾. Die Supraleiteigenschaften werden stark durch Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung und von der Struktur beeinflusst ^{15) 16)}.

Ferner finden die Niobnitride wegen der Möglichkeit, sie als Hartstoffe einzusetzen, Beachtung. Im Konzentrationsbereich $\text{NbN}_{0.5}$ bis $\text{NbN}_{1.0}$ sind sämtliche Verbindungen sehr hart. So wurden beispielsweise an Sinterpräparaten folgende Mikrohärten (H_{μ}) gefunden ¹⁷⁾:

H_{μ} in $[\text{kg mm}^{-2}]$ bei 25g Auflagegewicht: $\text{NbN}_{0.5}$: 1720;
 $\text{NbN}_{0.8}$: 1780; $\text{NbN}_{0.96}$: 1525; $\text{NbN}_{1.0}$: 1396.

Andere Autoren haben sogar Mikrohärten bis zu 2200 kg mm^{-2} gemessen ¹⁸⁾. Prokoshkin und Mitarbeiter bestimmten aus der Verteilung der Mikrohärten in Diffusionsproben die Diffusionskoeffizienten ¹⁹⁾ (s. auch Tab. 3).

Das recht komplexe Phasendiagramm des Systems Niob-Stickstoff ist bisher noch nicht in allen Einzelheiten bekannt. Abb. 17 zeigt das ursprünglich von Brauer und Esselborn ²⁰⁾ vorgeschlagene und dann von Guard und Mitarbeitern ²¹⁾ modifizierte Phasendiagramm.

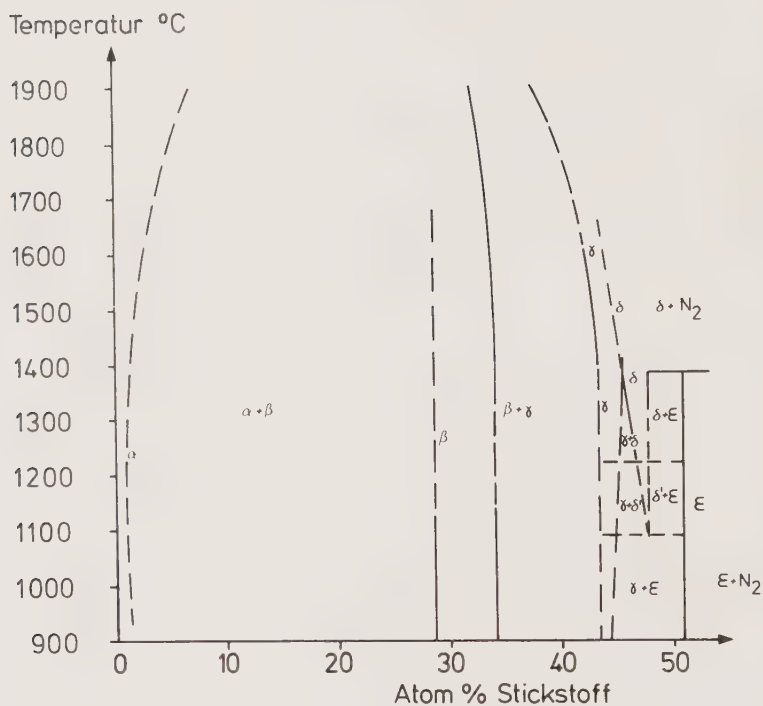


Abb. 17 Phasendiagramm des Systems Niob - Stickstoff;
nach 21)

Grundlegende Arbeiten zu den einzelnen Phasen wurden in der Arbeitsgruppe von Brauer geleistet ^{20) 22) 23)}.

Weitere Untersuchungen über die verschiedenen kristallographischen Phasen finden sich zum Beispiel bei Schönberg ²⁴⁾, bei Terao ²⁵⁾, bei Oya ¹⁶⁾ und bei Christensen ²⁶⁾.

Bei Nitridierungen im mittleren Temperaturbereich (500-1100°C) gelingt es im allgemeinen nicht, ein Niobnitrid als homogene Phase darzustellen. Je nach Darstellungsart und Darstellungstemperatur treten Mehrphasenpräparate auf. Bei der Beschreibung der einzelnen Phasen wird hier die von Brauer ²⁰⁾ vorgeschlagene Nomenklatur verwendet:

α -Phase : Feste Lösung von Stickstoff im kubisch raumzentrierten Gitter des Niobs. Die Phasenbreite des α -Nb-Nitrids ist sehr stark temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit für die maximale Löslichkeit von Stickstoff in Niob beschreibt beispielsweise Albrecht ²⁷⁾. Bei Raumtemperatur ist sie sehr gering und dehnt bei 2400°C bis gegen 14 Atom % aus ²⁸⁾. Die Gitterparameter steigen von $a_0 = 3.29 \text{ \AA}$ auf $a_0 = 3.25 \text{ \AA}$ für α -Nb mit etwa 4.5 Mol % ¹⁷⁾

Wird die feste Lösung übersättigt, so fällt $\beta\text{-NbN}_x$ aus. Die Phase tritt im Konzentrationsbereich $0.4 \leq x \leq 0.5$ auf ²²⁾. Es handelt sich nach Hägg um eine Einlagerungsverbindung mit hexagonaler Struktur vom $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ Typ ²⁹⁾. Die Abhängigkeit der hexagonalen Gitterkonstanten der c-Achse von der Zusammensetzung untersuchten u.a. Brauer und Esselborn ²⁰⁾.

$\delta\text{-NbN}_x$, im Konzentrationsbereich $0.75 \leq x \leq 0.8$, besitzt durch Stauchung in Richtung der c-Achse ein geringfügig verzerrtes NaCl Gitter. Aus Röntgenbeugungsuntersuchungen ist keine verlässliche Aussage hinsichtlich der Lagen der Stickstoffatome erhältlich. Die tetragonale Symmetrie lässt jedoch eher eine systematische als eine statistische

Verteilung der Stickstoffatome auf die verfügbaren Gitterplätze vermuten ²²⁾.

$\delta\text{-NbN}_x$ hat eine kubische Elementarzelle mit NaCl Struktur. Die Phasenbreite ist $0.88 \leq x \leq 0.98$ und $1.015 \leq x \leq 1.062$. Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung beschreiben Brauer und Kirner ²³⁾.

$\delta'\text{-NbN}_x$ wird von Brauer und Esselborn als eine (möglicherweise) metastabile Phase im System Nb/N beschrieben ²²⁾. Sie hat eine Zusammensetzung mit $x = 0.95$ und kristallisiert im Anti - Ni As - Typ.

$\epsilon\text{-NbN}_x$, mit der Phasenbreite $0.92 \leq x \leq 1.0$, kristallisiert im hexagonalen WC - Gittertyp. Diese Phase wurde bei Temperaturen bis zu 1370°C dargestellt.

Oya und Onodera ¹⁶⁾ beschreiben ferner zwei überstöchiometrische Phasen Nb_4N_5 (tetrag.) und Nb_5N_6 (hex.), welche sie als dünne Filme auf unterschiedlichen Substraten in einer Gasphasenreaktion abgeschieden und mittels Elektronenbeugung identifiziert haben.

Einige Darstellungsmöglichkeiten:

Viel untersucht wurde die Reaktion zwischen molekularem Stickstoff und metallischem Niob bei erhöhtem Stickstoffdruck und erhöhter Temperatur ²⁷⁾.

Brauer und Mitarbeiter setzten häufig Niob oder Niobhydride mit Ammoniak oder Stickstoff um ^{20) 23) 25)}.

Bei diesen Darstellungsmöglichkeiten werden in der Regel Mehrphasenpräparate gebildet. Welche Phasen auftreten, hängt von den jeweiligen Druck- und Temperaturbedingungen sowie häufig auch von der Nitridierungszeit ab ^{17) 19)}.

Mittels einer Gasphasenabscheidungstechnik, wo sie NbCl_5 mit Ammoniak umsetzen, schieden Oya und Onodera¹⁶⁾ bei Temperaturen um 1000°C dünne Niobnitridfilme auf verschiedenen Substraten ab.

Durch reaktives Sputtern im Druckbereich $\leq 10^{-2}$ Torr stellten Jones, Fischer und Bongi³⁰⁾ Niobnitridproben bei Temperaturen zwischen 250°C und 700°C her. Die Autoren führten an Proben, die sie bei verschiedener Substrattemperatur dargestellt haben, Supraleitfähigkeitsmessungen durch. Dabei stellten sie fest, dass die Sprungtemperatur mit steigender Substrattemperatur von 13 K auf 17 K steigt.

Aus der thermischen Zersetzung von $\text{Nb}(\text{NH}_4)_2\text{NbF}_7$ in NH_3 bei 700°C gewannen Funk und Böhland³¹⁾ pulverförmige Niobnitride.

Ebenfalls durch thermische Zersetzung stickstoffreicher Nitride lassen sich bei Temperaturen zwischen 1300 – 1400°C im Hochvakuum Niobnitride der Zusammensetzung $\text{NbN}_{0.05}$ bis $\text{NbN}_{0.88}$ darstellen^{22) 23)}.

Bemerkungen zur Wechselwirkung Stickstoff - Niob

a) Wechselwirkung mit der Oberfläche:

Pasternak und Gibson³²⁾ untersuchten die Wechselwirkung von Stickstoff mit der Oberfläche von Niobdrähten und Niobfolien im Druckbereich 10^{-5} – 10^{-9} Torr und bei Temperaturen von 25 bis 1800°C . Sie konnten zeigen, dass bei hohen Temperaturen ($T > 600^\circ\text{C}$) die Haftwahrscheinlichkeit etwa 0.1 ist, und dass sie weder Druck - noch Temperaturabhängig ist. Dies bedeutet, dass das Gas so schnell ins Innere diffundiert, dass die Oberfläche längere Zeit stickstofffrei bleibt.

Rosner und Mitarbeiter ³³⁾ erarbeiteten kinetische Daten mittels Widerstandsmessung für die Be- und Entgasung von polykristallinem Niob. Bei Temperaturen oberhalb 1500°C und bei N₂- Drucken zwischen 0.5 bis 10⁻³ Torr werden die Beiträge der möglichen Elementarschritte zur Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion diskutiert. Die einzelnen Elementarschritte, die zur Stickstoffaufnahme führen, sind: Chemisorption, "interface crossing" und Volumendiffusion. Die Autoren nehmen an, dass Physisorption und assoziative Desorption von N₂ gegenüber den oben erwähnten Schritten vernachlässigbar seien.

An einer Nb {100} Oberfläche untersuchte Dickey ³⁴⁾ das Adsorptionsverhalten von Stickstoff bei Drucken um 10⁻⁷ Torr und im Temperaturbereich 60°C - 900°C. Spektroskopische Resultate (Auger) lassen vermuten, dass oberhalb 400°C merklich Diffusion ins Innere des Metalls eine Rolle zu spielen beginnt. Der Zustand der Metalloberfläche nach erfolgter Stickstoffadsorption (Exposition: einige Minuten; Probertemperatur: 250 - 450°C; Stickstoffdruck 10⁻⁶ Torr) wurde mittels LEED (Low Energy Electron Diffraction) untersucht ³⁴⁾. Dabei kann eine geordnete Adsorption des Stickstoffs auf der Oberfläche nachgewiesen werden (sog. (5x5) Struktur).

b) Die Reaktion von Stickstoff mit dem Festkörper ^{17) 19) 32) 35) 36) 37) 38)} ist ausführlich studiert worden. Die meisten Autoren bestimmen über eine gravimetrische Methode die Geschwindigkeit der Produktbildung. In fast allen Arbeiten wird ein parabolisches Geschwindigkeitsgesetz gefunden, woraus allgemein auf eine durch Diffusion kontrollierte Reaktion geschlossen wird ⁴⁹⁾. Die Temperaturabhängigkeit der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten wird von allen Autoren durch die Arrhenius'sche

Auftragung ermittelt. Die Angaben zur Kinetik und zur Diffusion in den einzelnen Arbeiten unterscheiden sich jedoch erheblich. Diese Unterschiede scheinen teilweise durch Form und Zustand des Ausgangsmaterials (Pulver, Plättchen, Reinheit, Vorbehandlung, Kristallinität, usw.) bedingt zu sein.

Tab. 2 und 3 geben eine Zusammenfassung der gefundenen Literaturangaben. Alle Autoren nitridieren das Metall mit molekularem Stickstoff.

Geschwindigkeitsgesetz	Geschwindigkeitskonstante $k \quad [\mu\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}]$	Temp. [°C]	N ₂ Druck [Torr]	Ref.
parabolisch	$3.5 \cdot 10^4 \exp(-\frac{24400}{RT})$	675-975	760	27)
parabolisch	$8.9 \cdot 10^9 \exp(-\frac{50000}{RT})$	1100-1600	760	27)
parabolisch	A $\exp(-\frac{25400}{RT})$	400-800	76	39)
nicht parabolisch	$k = 22.4 \quad \mu\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$	500	760	37)
	$k = 38.9 \quad "$	600	"	"
	$k = 81.3 \quad "$	700	"	"

Tab. 2 Angaben zur Kinetik (Nb / N)

D [cm ² s ⁻¹]	Temp.[°C]	Druck[Torr]	Ref.
D=0.061 exp ($\frac{38800}{RT}$)	800-1600	760	27)
=0.098 exp ($\frac{38600}{RT}$)	1500-2000	380 (NH ₃)	40)
=0.0081 exp ($\frac{34800}{RT}$)	140-250		41)
=0.0023 exp ($\frac{24900}{RT}$)	900-1300		42)
=0.00174exp ($\frac{21200}{RT}$)	600-800	760	19) *
=0.00047exp ($\frac{17500}{RT}$)	600-800	760	19) **
=0.02 exp ($\frac{20000}{RT}$)	Theorie	-	43)
=0.0006 exp ($\frac{7680}{RT}$)	700-1000	760	17)

* Die Werte gelten für Proben, die vor der Nitridierung mechanisch behandelt wurden (Versetzungen).

**Die Werte gelten für getemperte Proben.

Tab. 3 Angaben zur Diffusion (Nb / N)

Eine weitere Tatsache, die die Interpretation und den Vergleich der in Tab. 2 und 3 zusammengestellten Werte erschwert, ist der Umstand, dass nicht alle Autoren die erhaltenen Produktphasen charakterisiert haben. Mit andern Worten, aus der Literatur geht nicht klar hervor, ob sich die angegebenen Werte der Diffusion beispielsweise auf die Diffusion von Stickstoff im Metall, bzw. in der α -Lösung beziehen, oder ob es sich um Diffusion von Stickstoff durch eine bereits gebildete Produktschicht handelt.

Einige Bemerkungen zu den Tabellen:

Albrecht und Goode²⁷⁾ nitridierten zylindrische Proben im heissen Stickstoffstrom bei Atmosphärendruck. Die hauptsächlichsten metallischen Verunreinigungen des Ausgangsmaterials sind Ta (1500 ppm), Fe (200 ppm), Sn (200 ppm). An nichtmetallischen Verunreinigungen wurde nach Tempern der Probe, (1150 °C ; $\frac{1}{2}$ Std ; Vakuum) vor allem Sauerstoff (430 ppm), Kohlenstoff (120 ppm) und Stickstoff (120 ppm) nachgewiesen. Die Gewichtszunahme während der Reaktion wurde in dem uns interessierenden Temperaturbereich mittels einer Mikrowaage verfolgt. Wie aus den Diagrammen hervorgeht, verfolgten die Autoren die Gewichtszunahme während $3\frac{1}{2}$ Std. In dieser Zeitspanne befolgt die Nitridierung ein parabolisches Geschwindigkeitsgesetz. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten nach Arrhenius liefert eine Aktivierungsenergie von 24.4 kcal / Mol. Eine röntgenographische Analyse des Produktes zeigte, dass bei Temperaturen unterhalb 800 °C β -Nb₂N gebildet wurde.

Die Diffusionsdaten wurden über ein Konzentrationsprofil (mechanisches Abdrehen der zylindrischen Proben und Bestimmung des Stickstoffgehaltes durch chemische Analytik) erhalten. Aus dem Diagramm in der Originalliteratur geht hervor, dass sich die Angaben auf die Diffusion von Stickstoff in der α -Lösung beziehen.

Gulbransen und Andrew ³⁹⁾ fanden ebenfalls ein parabolisches Geschwindigkeitsgesetz, aber auch diese Autoren verfolgten die Nitridierung nur über ein sehr beschränktes Zeitintervall von 2 Stunden. Ihr Resultat von 25.4 kcal/Mol für die Aktivierungsenergie der Reaktion ist vergleichbar mit demjenigen von Albrecht und Goode. Aus dieser Tatsache und aus der Tatsache, dass in einem vergleichbaren Temperaturbereich gearbeitet wurde, darf vermutet werden, dass hier ebenfalls β -Nb₂N dargestellt wurde, obwohl es dem Autoren nicht gelang, die Produkte zu identifizieren.

Samsonov und Verkhoglyadova ¹⁷⁾ fanden bei der Nitridierung von pulverförmigem Niob (2-7 μ m), dass die Kinetik der Nb₂N — Bildung kein parabolisches Geschwindigkeitsgesetz befolgt. Diese Arbeit gibt als einzige einen Hinweis darauf, dass die Kinetik der Nitridbildung durch das gleichzeitige Auftreten verschiedener Produkte mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt und unterschiedlicher Kristallstruktur beeinflusst wird.

3.1.2. Nitridierungsexperimente und Auswertung

In einer Anordnung, wie sie in Abb. 16 gezeigt wurde, werden Niob-Plättchen einer Stickstoffentladung ausgesetzt. Die Proben werden aus einem Blech von 0.127 mm Dicke so zugeschnitten, dass die Gesamtoberfläche etwa 400 mm² beträgt.

Das Ausgangsmaterial (Ventron Cooperation, Alfa Products) hat eine Reinheit von 99.8%. die hauptsächlichsten Verunreinigungen werden vom Hersteller folgendermassen (in ppm) angegeben: Fe 160 ; Mg 10 ; Na 70 ; Cl 900 ; H 60 ; O 125 ; C 25.

Die Niobfolie ist vorzugsorientiert. Abb 18 zeigt den Vergleich der Diffraktometeraufnahme des Plättchens mit einem computersimulierten Diagramm (Smith - plot) von Niob Pulver. Die starke Intensitätserhöhung des (200) - Reflexes gegenüber demjenigen des simulierten Pulverdiffraktogramms lässt eine Vorzugsorientierung erkennen. Danach sind die $\{h00\}$ -Ebenen des kubisch raumzentrierten Metalls mehrheitlich parallel zur Oberfläche angeordnet.

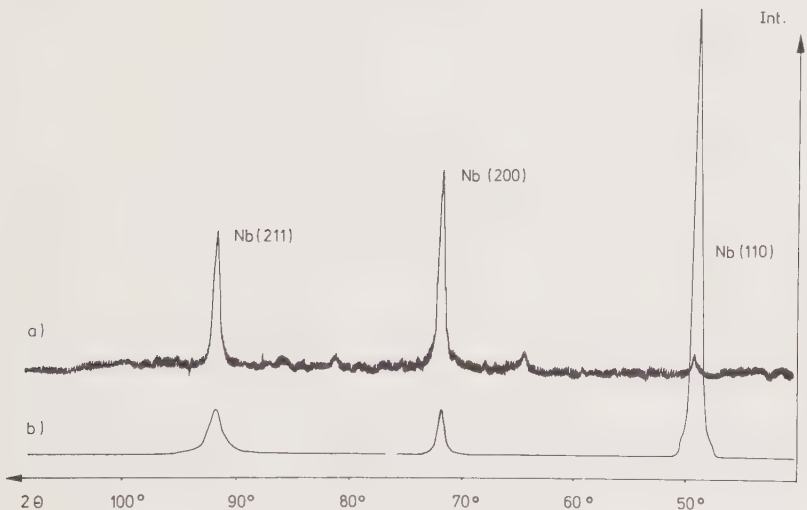


Abb. 18 a) Diffraktogramm einer Niobfolie und
b) computersimuliertes Diffraktogramm von
Niobpulver. Strahlung: FeK (ungefiltert)
Die schwachen, nicht beschrifteten Reflexe
sind durch Fe K_β - Strahlung bedingt.
Das Profil und die Breite der Reflexe im
computersimulierten Diffraktogramm sind als
Parameter im Rechenprogramm vorgegeben worden.

Durch Variation von Druck (1-1.6 Torr) und Ausgangsleistung des Generators (1-4 kW) kann die Temperatur der Probenoberfläche zwischen 500 und 700°C eingestellt werden (vgl. Abb. 13 und 14).

Die Gewichtszunahmen werden mit der in Kap. 2.1.2. beschriebenen Quarzfederwaage erfasst und periodisch mit einer Mikrowaage nachgeprüft.

3.1.2.1. Röntgenographische Auswertung

Abb. 19a) zeigt eine Diffraktometer-Aufnahme der reinen Metallfolie (mit einem Gerät der Firma Picker: Pulverdiffraktometer Mod. 3488 K). Danach hat das kubisch innen-zentrierte Gitter des Niobs eine Gitterkonstante $a = 3.298 \text{ \AA}$. Die kleine Abweichung von dem in der ASTM Karte No 16.1 referierten Wert von $3.3066 \text{ \AA}$ könnte durch einen unterschiedlichen Gehalt von interstitiellen Verunreinigungen erklärt werden.

Abb. 19b) und c) zeigen Diffraktometer-Aufnahmen der Folie, wie sie nach Nitridierung in einem Stickstoffplasma erhalten werden. Es wurden, was die Lage der Reflexe betrifft, im ganzen Temperaturbereich (500-700°C) sowohl für kurze ($\frac{1}{2}$ Stunde), wie auch für lange (100 Stunden) Reaktionszeiten, analoge Diagramme erhalten. Neben dem immer noch sichtbaren Reflexen des reinen Metalls, bzw. der α -Lösung, treten nun zusätzliche Reflexe auf, die sich durch die Wahl einer orthorhombischen Elementarzelle mit $a = (3.050 \pm 0.008) \text{ \AA}$; $b = (5.451 \pm 0.057) \text{ \AA}$; $c = (4.965 \pm 0.040) \text{ \AA}$ vollständig indizieren lassen. Tab. 4 zeigt eine Zusammenfassung der Auswertung.

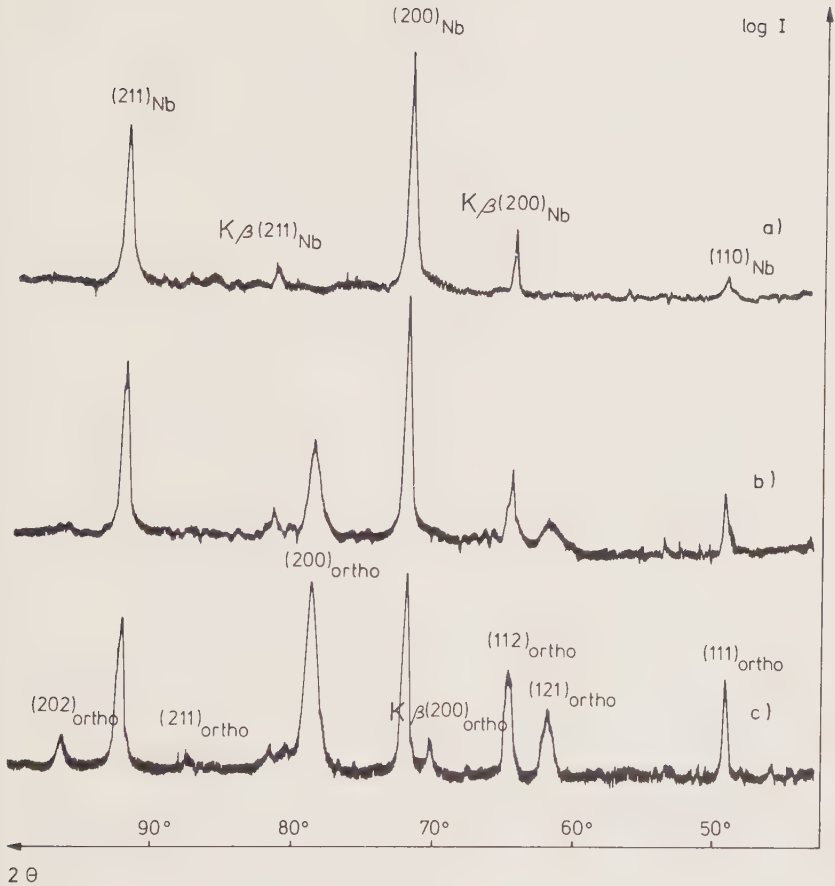


Abb. 19 Diffraktometeraufnahmen von:
a) einer Niobfolie
b) 36 Min. nitridiert, $700^\circ C, \Delta G = 20 \mu g cm^{-2}$
c) 43 Std. nitridiert, $700^\circ C, \Delta G = 106 \mu g cm^{-2}$.
Strahlung: Fe K (ungefiltert)

hkl	I	$2\theta_{\text{FeK}\alpha}$ beob.	$\sin^2\theta$ beob.	$\sin^2\theta$ ber.
111	sw	49.05	0.1723	0.1705
121	sw-m	61.80	0.2637	0.2652
112	sw-m	64.70	0.2863	0.2847
200	sst	78.75	0.4025	0.4035
211	ssw	87.25	0.4760	0.4731
202	ssw	96.10	0.5531	0.5557

Tab. 4 orthorhombische Indizierung der Diffraktometeraufnahme der auf dem Metallsubstrat haftenden Nitridschicht.

Der sehr starke (200) - Reflex des orthorhombischen Produktes (vgl. Tab 4) gibt zur Vermutung Anlass, dass nicht nur das reine Metall, sondern auch die Produktschicht vorzugsorientiert ist. Wie beim Metall sind auch beim Produkt die $\{h00\}$ - Ebenen mehrheitlich parallel zur Probenoberfläche angeordnet.

Wird die Nitridschicht vom Metallsubstrat abgekratzt, so lässt sich deren Röntgendiagramm durch die Wahl einer hexagonalen Elementarzelle vollständig indizieren (Tab. 5). Dieses Diagramm, das auf einer Nonius-Guinier (IV) - Kamera mit $\text{CuK}\alpha_1$ Strahlung erhalten wurde, entspricht dem in der Literatur (ASTM 20-802) beschriebenen $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$.

Die Gitterkonstanten betragen:

$$a = (3.04 \pm 0.01) \text{ \AA} \quad c = (4.99 \pm 0.03) \text{ \AA}$$

(Literatur : $a = 3.055 \text{ \AA}$ $c = 4.994 \text{ \AA}$)

hkl	l	$2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ beob.	$\sin^2\theta$ beob.	$\sin^2\theta$ ber.
100	m	33.875	0.0849	0.0859
002	m	36.225	0.0966	0.0953
101	sst	38.525	0.1088	0.1097
102	m	50.200	0.1799	0.1811
110	sw-m	60.575	0.2544	0.2676
103	sw-m	66.425	0.3000	0.3002
200	sw	72.675	0.3511	0.3434
201	sw-m	74.225	0.3641	0.3673

Tab. 5 hexagonale Indizierung der Guinieraufnahme der vom Substrat losgelösten Produktschicht.

Ein Vergleich der c - Gitterkonstanten mit der von Brauer 20) beschriebenen Abhängigkeit der hexagonalen c - Gitterkonstanten von der Zusammensetzung in Abb. 20 lässt eine stöchiometrische Zusammensetzung unserer Probe von $\text{NbN}_{0.5}$ vermuten.

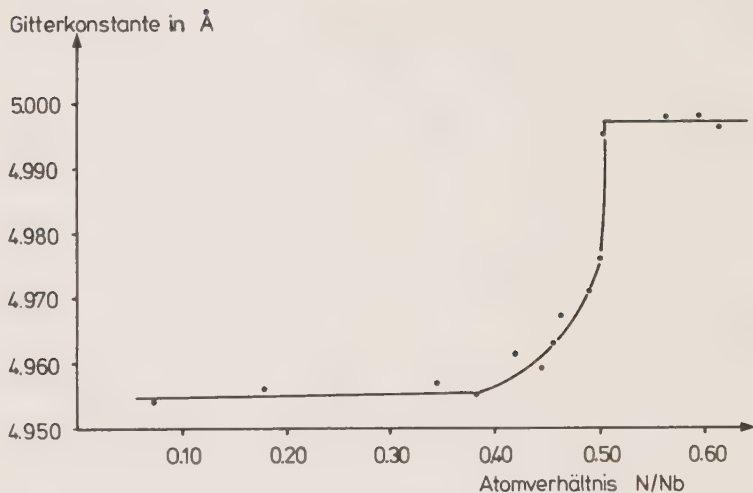


Abb. 20 Abhängigkeit der hexagonalen c - Gitterkonstanten von β -Nb₂N von der Zusammensetzung, nach ²⁰

Der Uebergang Nb (kubisch-raumzentriert) $\longrightarrow$ Nb₂N (orthorhombisch) $\longrightarrow$ Nb₂N (hexagonal) kann auf Grund der vorliegenden experimentellen Ergebnisse nicht in allen Einzelheiten geklärt werden. Wie man feststellen wird, hängt das damit zusammen, dass die Nb-Lagen der vorgeschlagenen orthorhombischen Zelle mit Hilfe von pulverdiffraktometrischen Untersuchungen an vorzugsorientierten Oberflächen nicht genau bestimmt werden können. Die folgende Interpretation des beobachteten Uebergangs hat demzufolge zumindest teilweise spekulativen Charakter.

Grundsätzliches: Die Beobachtungen sprechen dafür, dass die gefundene orthorhombische Phase nur dann stabil ist, wenn sie auf dem nicht nitridierten

Metall haftet. Das bedeutet, dass das Gitter des Metallsubstrates einen Einfluss auf die Struktur der Produktschicht ausübt. Das Gitter des Produktes ist gespannt; beim Abkratzen entfällt das "Orientierungsdiktat" des Substrats und die an sich thermodynamisch nicht stabile Modifikation kann relaxieren. Eine solche epitaktisch bedingte Pseudomorphose ist in der Literatur an Epitaxiesystemen schon häufig untersucht worden (vgl. z.B. ⁴⁵). Dabei tritt der Deposit als Schicht in einer Modifikation auf, die isoliert nicht auftritt. Durch den Einfluss des Substrates während des Aufwachsens des Deposites wird die Ausbildung einer anderen als der thermodynamisch stabilen Modifikation dadurch begünstigt, dass die epitaktischen Orientierungsbeziehungen zwischen Substrat und Deposit mit kleineren Gitterverzerrungen verbunden sind als dies bei Aufwachsen der thermodynamisch stabilen Modifikation der Fall wäre.

Wie schon erwähnt, lässt sich auf Grund des experimentellen Datenmaterials die Lage der Atome in der orthorhombischen Zelle nicht mit Bestimmtheit angeben. In Analogie zum System Ti - N, wo eine tetragonale Ti_2N Phase mit Anti-Rutil Struktur bekannt ist ⁴⁶), soll in der

Folge für die orthorhombische Nb_2N Zelle eine dem Ti_2N verwandte Struktur vorgeschlagen werden, um den Uebergang Nb (kubisch raumzentriert) $\longrightarrow Nb_2N$ (orthorhombisch) $\longrightarrow Nb_2N$ (hexagonal dichtest gepackt) zu diskutieren. Diese Annahme findet auch wegen der wenig unterschiedlichen Stickstoff-Metall Atomradienverhältnisse eine gewisse Berechtigung:

$$N/Ti = 0.504 \quad N/Nb = 0.508 \quad ^{47}).$$

Mit dieser Annahme und unter Berücksichtigung der Vorstellung, dass alle Niob - Stickstoffabstände gleich sind, ergibt sich die in Abb. 21 dargestellte Zelle, in welcher der Stickstoff Oktaederlücken besetzt. Die Atomabstände in Richtung der orthorhombischen a -Achse ($3.05 \text{ \AA}$) entsprechen bereits denjenigen in dem, vom Substrat losgelösten, hexagonal dichtest gepackten Niobnitrid. Das gleiche gilt für die orthorhombische c -Achse, deren Wert innerhalb des Messfehlers mit demjenigen der hexagonalen c -Achse identisch ist. Die Metallabstände entlang der orthorhombischen b -Richtung betragen $5.45 \text{ \AA}$; beim Uebergang zur dichtesten Packung wird sich dieser Abstand auf $5.28 \text{ \AA}$ verkürzen.

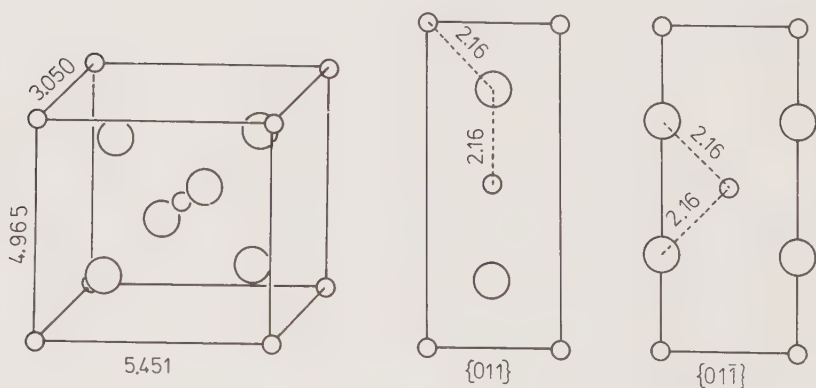
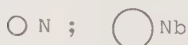
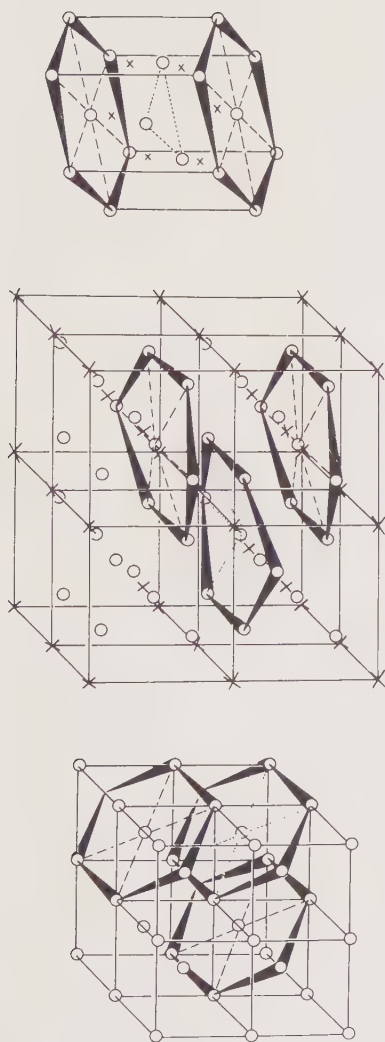


Abb. 21 Die in Analogie zum ϵ - Ti_2N vorgeschlagene Elementarzelle des orthorhombischen Nb_2N :
 $a = 3.050 \text{ \AA}$ $b = 5.451 \text{ \AA}$ $c = 4.965 \text{ \AA}$,
 bzw. die Darstellung der $\{011\}$ - und $\{01\bar{1}\}$ -
 Ebenen. Abstände in $\text{\AA}$





a)

b)

c)

Abb. 22 Zur Veranschaulichung der Verschiebung der Sechsecknetze

a) kubisch raumzentrier- b) orthorhombisches Gitter c) hexagonal dichtest
tes Gitter gepacktest Gitter.

((x) = N-Lagen im trigonalen Prisma, die verglichen mit der NiAs-Struktur,
im Nb₂N nicht besetzt sind).

Mit Hilfe der angenommenen orthorhombischen Zelle sollen nun in der Folge die Verschiebungen, die die Metallatome beim Uebergang kubisch-raumzentriert $\longrightarrow$ orthorhombisch $\longrightarrow$ hexagonal dichtest gepackt ausführen, verfolgt werden. Dabei werden besonders die in Abb. 22 hervorgehobenen Sechsecknetze betrachtet. Im kubisch-raumzentrierten Gitter des Niobs sind die Sechsecknetze nicht regulär; ferner würde eine hexagonal dichteste Packung erfordern, dass sich die Gitterpunkte der nächsthöheren Schicht genau oberhalb der Mitte von Dreiecken der darunterliegenden Schicht befänden.

Man darf annehmen, dass infolge des Einbaus von Stickstoff in Oktaederlücken, die sich zwischen den aus Sechsecknetzen gebildeten Schichten befinden, und unter Einfluss der Reaktionstemperatur, Verschiebungen der Metallatome um wenige Zehntel Å eintreten. Offenbar verhindert aber der strukturelle Einfluss des metallischen Substrates eine vollständige Verschiebung zur hexagonal dichtesten Packung der Metallatome.

In Abb. 23 sind die Sechsecknetze als Projektion auf:
a) die Ebene senkrecht zur kubischen $\langle 110 \rangle$ -Richtung;
b) Ebene senkrecht zur orthorhombischen $\langle 110 \rangle$ -Richtung
und c) Ebene senkrecht zur hexagonalen c-Achse abgebildet (Atome der nächsthöheren Ebene sind als gepunktete Kreise gezeichnet). Die Darstellung zeigt, dass in der orthorhombischen Zelle die Sechsecknetze noch nicht regulär sind und, dass die Dreiecksnetze in der Höhe $\frac{1}{2}$ noch nicht zentriert sind. Ferner ist in der Zeichnung durch Schraffur der Nb-Atome die Tatsache wiedergegeben, dass in der von uns vorgeschlagenen orthorhombischen Zelle die Sechsecke leicht gewellt sind.

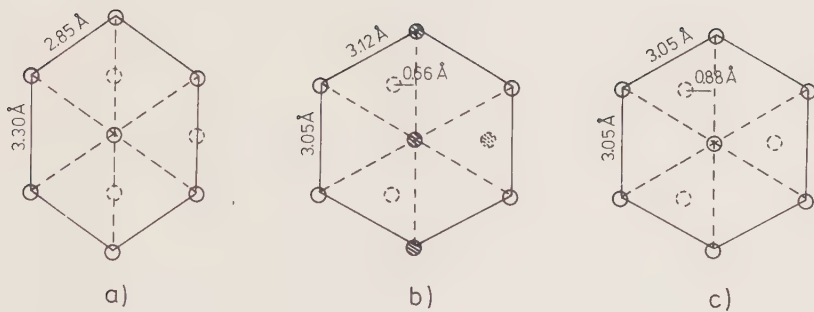


Abb. 23 Sechsecknetze in:

- a) kubisch raumzentriertem Nb;
- b) orthorhombischem Nb_2N ;
- c) hexagonalem Nb_2N

Nb-Lagen in einer Schicht von Sechsecknetzen

Nb-Atome der nächst höheren Schicht

Nb-Lagen um $0.42 \text{ \AA}$ oberhalb der Netzebene

Nb-Lagen um $0.42 \text{ \AA}$ unterhalb der Netzebene

3.1.2.2. Kinetische Auswertung

Das gemäss den Literaturangaben ²⁷⁾³⁹⁾ erwartete parabolische Geschwindigkeitsgesetz kann durch unsere experimentellen Ergebnisse nicht ohne weiteres bestätigt werden (Abb.24 und 25).

Diese Abweichung vom parabolischen Zeitgesetz dürfte auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass es in unserer experimentellen Anordnung nicht möglich ist, Niobplättchen unter Wahrung der übrigen Plasmabedingungen auf gleichbleibender Temperatur zu halten. Der Grund hierfür liegt im unterschiedlichen Verhalten einer reinen Nioboberfläche und einer nitridierten Oberfläche gegenüber der Rekombination von Stickstoffatomen.

Da sich die Probertemperatur vor allem am Anfang stark ändert (vgl. Abb. 13) und für bereits nitridierte Proben dann annähernd konstant bleibt, werden die Kurven für die folgende Auswertung in Abb. 24 in zwei Abschnitte unterteilt. Für die Auswertung wird nur derjenige Teil der Kurve berücksichtigt, in welchem sich die Temperatur nicht mehr stark ändert. Dies ist für Nitridierungszeiten, die grösser als eine Stunde sind, gegeben. In diesem Teil ist das parabolische Zeitgesetz: $\Delta G^2 = kt + C$ einigermaßen erfüllt (vgl. Abb.25).

Die aus den Geraden der Abb. 25 ermittelten parabolischen Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich auf die Endtemperatur (T_E der Abb. 13 und 14). Um die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln, wurde nach Arrhenius aufgetragen (Abb.26).

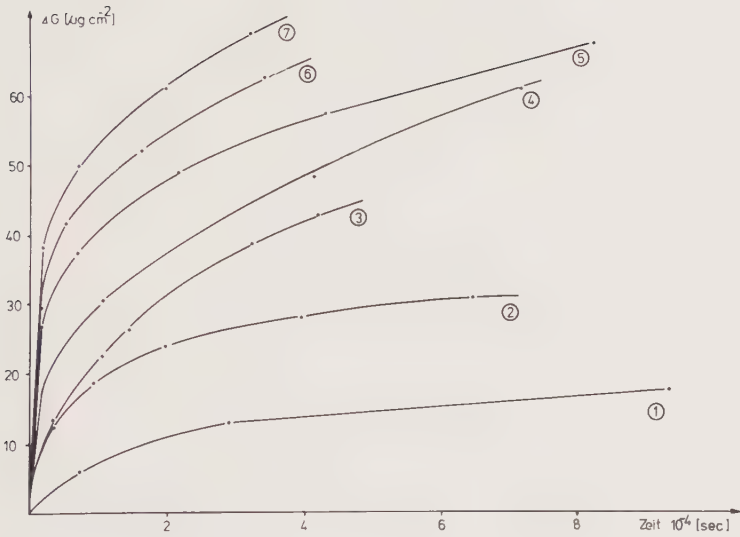


Abb. 24 Nitridierung von Niob: Gewichtszunahme-Zeit-Kurven für verschiedene Temperaturen (Temperaturen s. Tab. 6)

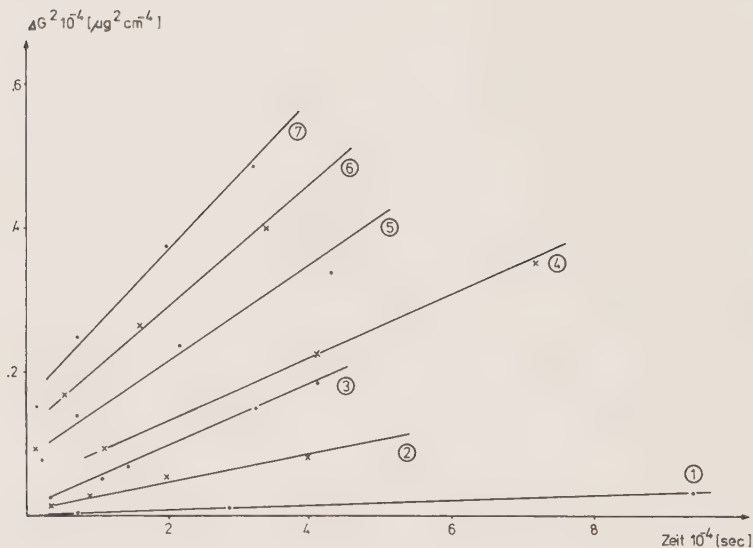


Abb. 25 Nitridierungen von Niob : Quadrierte Gewichtszunahmen in Funktion der Nitridierungszeit.

Die Auswertung liefert folgende Abhängigkeit:

$$k = 3 \cdot 10^4 \exp - \left(\frac{24260 \pm 350}{RT} \right)$$

k in $[\mu\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}]$ (Zur Dimension der Geschwindigkeitskonstanten s. 48).

In Tab. 6 sind die experimentell gefundenen parabolischen Geschwindigkeitskonstanten (k_E) und die dazugehörige Temperaturen (T_E) zusammengestellt. Zudem sind die aus den (in Abb.25 nicht eingezeichneten) Anfangssteigungen abgeschätzten Geschwindigkeitskonstanten (k_A) angegeben. Die dazugehörigen Temperaturen T_A können nicht gemessen werden. Diese lassen sich jedoch näherungsweise durch den Vergleich mit der Arrhenius - Darstellung (Abb. 26) erhalten.

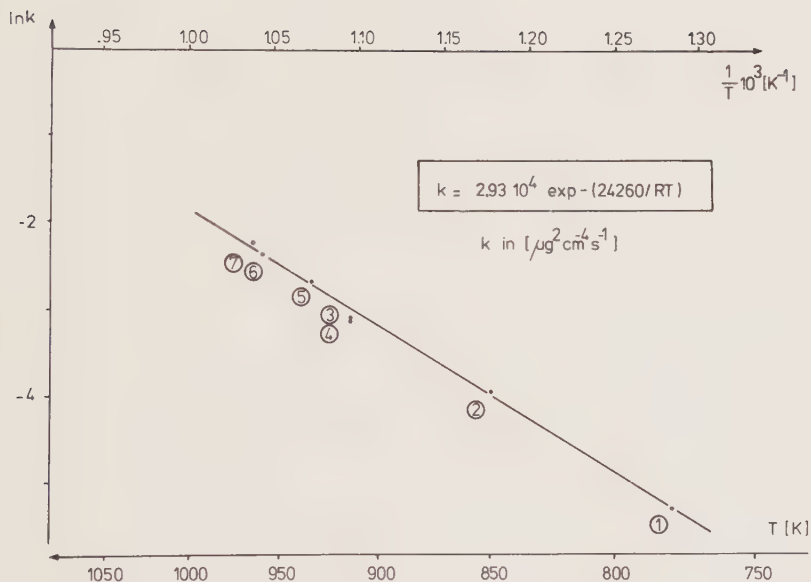


Abb. 26 Nitridierung von Niob : Darstellung nach Arrhenius (Angaben zu den einzelnen Punkten der Kurve s. Tab. 6)

Nr.	T_E [K]	k_E [$\mu g^2 cm^{-4}$]	T_A [K]	k_A [$\mu g^2 cm^{-4}$]
1	779	0.005	779	0.005
2	849	0.019	904	0.044
3	913	0.045	1003	0.164
4	913	0.044	1003	0.164
5	933	0.068	1073	0.36
6	959	0.093	1088	0.42
7	963	0.105	1143	0.77

Tab. 6 Parabolische Geschwindigkeitskonstanten und zugehörige Temperaturen:
(Index E bezieht sich auf lange Nitridierungszeiten; Index A bezieht sich auf den Anfang der Reaktion)

Zwischen der Anfangstemperatur T_A und der Endtemperatur T_E konnte empirisch folgende Beziehung gefunden werden:

$$T_A = T_E + 3.24 \cdot 10^{-5} \exp(0.016 T_E) \quad T \text{ in [K]}$$

Die Abhängigkeitszeit der Anfangstemperatur von der Endtemperatur gemäss dieser Gleichung ist in Abb. 27 durch die ausgezogene Linie wiedergegeben. (Die in Abb. 13 enthaltenen Werte für T_A wurden nach der obigen Beziehung berechnet).

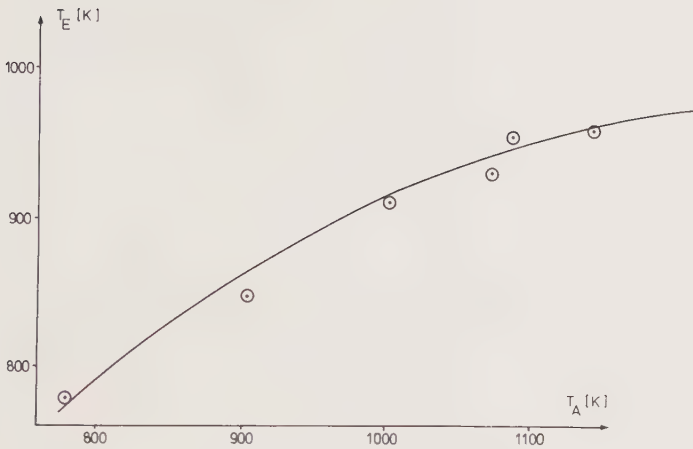


Abb. 27 Die Anfangstemperatur T_A in Abhängigkeit der Endtemperatur T_E . Die T_A Werte wurden aus der Anfangssteigung k_A und der Arrheniusdarstellung gewonnen.

3.1.3. Diskussion

Zum strukturellen Befund: Das parabolische Geschwindigkeitsgesetz lässt, übereinstimmend mit der Wagner'schen Zundertheorie ⁴⁹⁾, auf eine durch die Diffusion von Stickstoff durch die Nb_2N -Schicht kontrollierte Reaktion schliessen. Dieser Befund deckt sich mit unseren strukturellen Vorstellungen, wonach Stickstoff von Oktaederlücke zu Oktaederlücke des kubisch raumzentrierten Niobgitters diffundiert. Durch den Einbau von Stickstoff in die Oktaederlücken verzerrt sich die kubische Elementarzelle des Metallgitters zu einer Anordnung mit orthorhombischer, bzw. hexagonaler Symmetrie (vgl. Abschn. 3.1.2.1.).

Um die Diskussion über den Einbau des Stickstoffs in das Metallgitter zu erleichtern, wird in der Folge die Veränderung eines Strukturelementes, der raumzentrierten Zelle, betrachtet. In den Abb. 28, 29 und 30 ist dieses Strukturelement dargestellt, wie es sich im kubisch raumzentrierten Gitter des Niobs, im orthorhombischen Gitter des auf dem Metall haftenden Nb_2N und im hexagonalen Gitter des $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ der abgekratzten Schicht präsentiert. Dabei soll vorausgesetzt werden, dass die $\{h00\}$ -Ebene in die Papierebene zu liegen komme.

Plätze, die für eine Besetzung durch Stickstoff in Frage kommen, sind die Oktaederlücken des Metallgitters. Diese sind in Abb. 28 durch x bzw. (x) markiert. Nach dem röntgenographischen Befund führt Stickstoffeinbau zu einer orthorhombischen Zelle (vgl. Abb. 22). Die Niobnitridschicht weist, wie das Metall selbst auch, eine Vorzugsorientierung auf; danach liegen die orthorhombischen $\{h00\}$ -Ebenen mehrheitlich parallel zur Probenoberfläche.

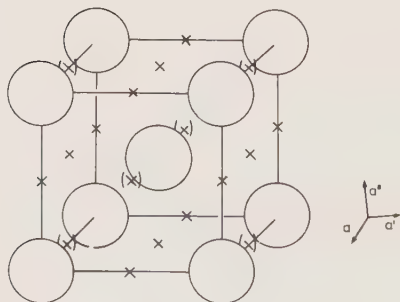
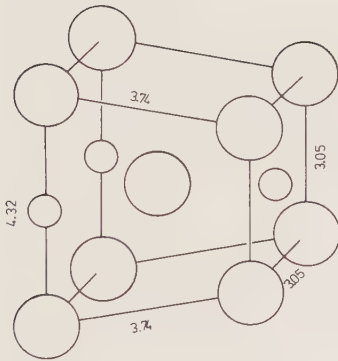


Abb.28 Das kubisch raumzentrierte Gitter des Niobs ($a_0 = 3.03 \text{ \AA}$) x Oktaederlücken (x) für eine Besetzung "unvorteilhafte" Oktaederlücken (denn die röntgenographische Auswertung zeigt, dass in dieser Achsenrichtung bei Stickstoffeinbau fast keine Aufweitung erfolgt)



Zahlenangaben in [Å]

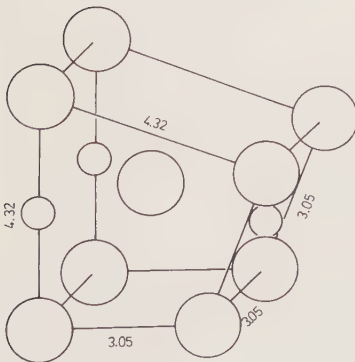
Niob



Stickstoff



Abb. 29 Die ehemals kubisch raumzentrierte Anordnung der Metallatome wird durch Stickstoffeinbau verzerrt (Ausschnitt aus dem orthorhombischen Gitter)



Zahlenangaben in [Å]

Niob



Stickstoff



Abb. 30 Die ehemals kubisch raumzentrierte Anordnung der Metallatome als Ausschnitt des hexagonalen Gitters des Nb_2N

Zeichnet man aus dem orthorhombischen Gitter (Abb. 21 und Abb. 22b) diejenigen Atomlagen des Metalls heraus, die zur ehemaligen kubisch raumzentrierten Zelle gehören, so erkennt man die Verzerrung, die die kubische Zelle durch Stickstoffeinbau erfahren hat (Abb. 29).

Die Art und Weise, wie die ehemals kubisch raumzentrierte Anordnung der Metallatome bei Stickstoffeinbau verzerrt wird, liefert einen Hinweis dafür, welche der Oktaederlücken offenbar nicht besetzt werden. (Diese sind in Abb. 28 durch (x) gekennzeichnet.

Symmetrieüberlegungen - die besetzten Oktaederlücken sollen voneinander einen grösstmöglichen Abstand haben - und die Stöchiometrie der Verbindung - Nb_2N - führen dann zu einer Besetzung der restlichen Oktaederlücken in der Art, wie dies in Abb. 29 dargestellt ist.

In Abb. 30 sind die Atomlagen der ehemaligen kubisch raumzentrierten Zelle gezeichnet, wie diese im Gitter des hexagonalen Nb_2N angeordnet sind.

Zur kinetischen Auswertung: Die mittels der Arrhenius-Darstellung gefundene Aktivierungsenergie von 24.3 kcal/Mol lässt sich mit den Resultaten von Albrecht und Goode²⁷⁾: $E_a = 24.4$ kcal/Mol und von Gulbransen³⁹⁾: $E_a = 25.4$ kcal/Mol vergleichen (s. Tab. 2). Welche Aussagekraft dieser "Arrheniusaktivierungsenergie" in Bezug auf den Mechanismus der Nitridbildung zukommt, ist nicht leicht zu sagen; auffallend ist jedoch die Uebereinstimmung mit den Aktivierungsenergien, wie sie aus Diffusionsexperimenten erhalten wurden (vgl. Tab. 3).

So fanden Prokoshkin ¹⁹⁾ 21.2 kcal/Mol und Orquitani ⁴²⁾ 24.9 kcal/Mol. Aus der Tatsache, dass die Autoren Nb₂N darstellten, darf man annehmen, obwohl sie dies nicht explizit erwähnen, dass sich die angegebenen Werte auf die Diffusion von Stickstoff durch eine Nb₂N Schicht beziehen.

Ein Vergleich der Nitridierungsgeschwindigkeit (Tab.7) zeigt, dass Niob im Plasma nicht schneller nitridiert wird als dies durch Nitridierung im molekularen Stickstoff geschieht.

k-Wert bei: Experiment	700 K	800 K	900 K	1000 K
mit Plasma* (Diese Arbeit)	8.7 10 ⁻⁴	76 10 ⁻⁴	0.041	0.158
ohne Plasma** vgl. ²⁷⁾	9.4 10 ⁻⁴	83 10 ⁻⁴	0.045	0.176

Tab.7 Vergleich der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten; k in [$\mu\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$]

$$* \quad k = 2.93 \cdot 10^4 \exp - \left(\frac{24260}{RT} \right)$$

$$** \quad k = 3.5 \cdot 10^4 \exp - \left(\frac{24400}{RT} \right)$$

Aus dieser Tatsache darf geschlossen werden, dass bei der Nitridierung von Niob auch ohne Plasma die Dissoziation des Stickstoffs an der Metalloberfläche keine geschwindigkeitsbestimmende Rolle spielen kann.

3.2. Das System Titan - Stickstoff

3.2.1. Literaturüberblick

Die grosse Härte und die chemische Resistenz des Titanitrids sind für das weltweite Interesse an diesem Hartstoff verantwortlich. Es wird für Schutzschichten in vielfältigen Anwendungsbereichen verwendet. Durch zahlreiche neuere Patente wird unterstrichen, dass sich die Uhrenindustrie, nicht zuletzt wegen der attraktiven Färbung, für Titanitrid zum Härten von Uhrenschalen interessiert ⁵⁰⁾.

Metallhalogenid Batterien können durch einen Ueberzug mit leitendem Titanitrid vor Korrosion geschützt werden ⁵¹⁾. In neuester Zeit zeigt sich einiges Interesse an Titanitrid, wie auch an Niobnitrid, im Zusammenhang mit der Konstruktion künftiger Kernfusionskraftwerke ⁵²⁾ (Diffusionsbarriere für radioaktives Tritium; Schutzschicht für die Wand des Reaktors und für die Limiter). Ein weiteres Arbeitsgebiet, wo Titanitrid eingesetzt wird liegt im Bereich der heterogenen Katalyse. So hat sich gezeigt, dass TiN_x ($x \leq 1.0$) in der Ammoniaksynthese katalytische Wirkung hat ⁵³⁾.

Das akademische Interesse an dem Stoff konzentriert sich u.a. auf strukturelle Fragen. TiN_x besitzt eine durch Abweichung von der Stöchiometrie bedingte "defekte Struktur" ^{47) 54)}.

Diese Nichtstöchiometrie ist mit ein Grund dafür, dass das Phasendiagramm des Systems Ti-N auch heute noch nicht vollständig beschrieben ist. Weitere Gründe liegen in den Schwierigkeiten bei der Ermittlung der genauen Zusammensetzung solcher Hartstoffsysteme und in der Tatsache, dass Verunreinigungen in geringstem Ausmass Phasen stabilisieren können, die in der reinen binären Verbindung nicht

stabil sind. Die einzigen gesicherten Tatsachen sind die Existenz der δ -TiN und der ϵ -Ti₂N Phasen, sowie die grossen Löslichkeiten von Stickstoff in α -Titan und in β -Titan. Die exakten Phasengrenzen und Uebergangstemperaturen jedoch sind unsicher.

Grundlegende Untersuchungen über die Phasenbeziehungen stammen von Palty⁵⁵⁾. Das hier wiedergegebene Phasendiagramm stammt von Wood und Paasche (Abb. 31)⁵⁶⁾. Es unterscheidet sich von demjenigen, das Palty und Mitarbeiter vorschlugen, vor allem in der Stöchiometrie der ϵ -Phase. Diese wird mit Ti₂N (Palty : Ti₃N) angegeben. Auch betreffend der Hochtemperaturstabilität unterscheiden sich die Angaben der beiden Autoren. Wood (vgl. auch Rennhack⁵⁷⁾) beschreibt ϵ -Ti₂N als stabil bis 1650°C, während in der Arbeit von Palty die obere Grenze bei 1050°C liegt. Das Phasendiagramm gehört zum peritektisch-peritektoiden Typ. Es umfasst peritektische α - und β -Lösungen von N in α -, bzw. β -Ti, sowie die peritektoiden ϵ - und δ -Phasen. Die peritektische Reaktion $\alpha + L \rightleftharpoons \beta$ läuft bei 2020°C, diejenige für $\delta + L \rightleftharpoons \alpha$ bei 2350°C ab. Die peritektoidale Reaktion $\alpha + \delta \rightleftharpoons \epsilon$ läuft bei 1650°C ab.

α - Ti ist hexagonal dichtest gepackt ($a=2.951 \text{ \AA}$, $c=4.679 \text{ \AA}$). Das Metall zeigt bei 885°C einen Phasenübergang zum kubisch-raumzentrierten β - Ti ($a_0=3.3065 \text{ \AA}$). Stickstoffeinbau kann die hexagonale α -Phase bis 2350°C stabilisieren. Die Löslichkeit von N in α -Ti ist wesentlich grösser als in β -Ti, sie beträgt unterhalb 750°C 18 Atom%⁵⁶⁾. Die Abhängigkeit der Gitterparameter der α -Lösung vom Stickstoffgehalt beschreibt beispielsweise Holmberg⁵⁸⁾. Danach erhöhen sich die hexagonalen Gitterparameter von $a=2.9506 \text{ \AA}$ und $c=4.6788 \text{ \AA}$ im reinen Metall auf $a=2.9723 \text{ \AA}$ und $c=4.7862 \text{ \AA}$ im α -Ti

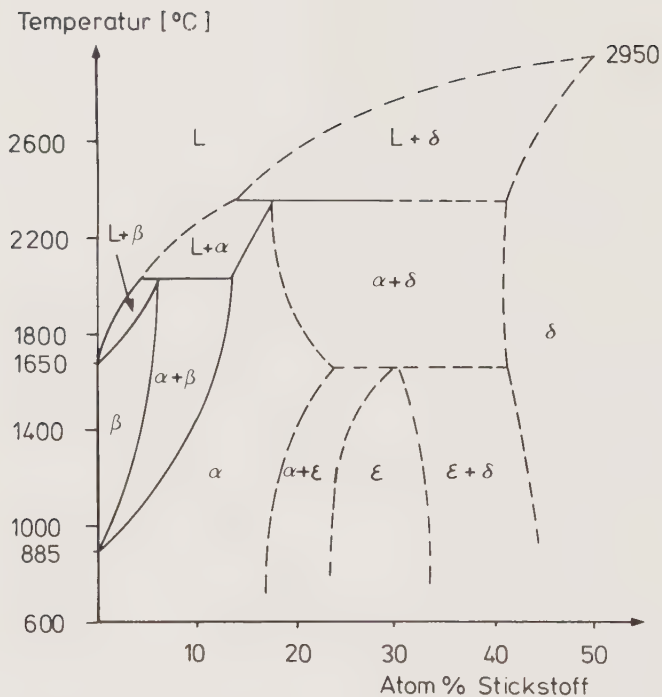


Abb. 31 Phasendiagramm des Systems Ti / N,
nach Wood und Paasche ⁵⁶⁾

mit 25 Atom% N (Zweiphasengebiet $\alpha + \epsilon$). Uebersättigt man (unterhalb 1650°C) die α -Phase, fällt ϵ -TiN_x aus. Die Phasenbreite erstreckt sich nach Wood bei 800 °C von x=0.32 bis x=0.52. ϵ -TiN_{0.5} hat eine tetragonale Elementarzelle und kristallisiert im Anti-Rutil Typ. (vgl. auch Vorschlag für das orthorhombische Nb₂N, der in Anlehnung an die Struktur des ϵ -TiN_{0.5} gemacht wurde; Abschn. 3.1.2.1.). Die Abhängigkeit der Gitterparameter von der Zusammensetzung beschreibt wiederum Holmberg⁵⁸⁾. Danach betragen die Abmessungen der Elementarzelle a=4.9414 Å, c=3.0375 Å an der unteren Phasengrenze. Die Länge der a-Achse steigt mit zunehmendem N-Gehalt auf 4.9452 Å; in c-Richtung jedoch sinkt sie auf 3.0342 Å. Derselbe Autor bestimmte an einkristallinem Material auch die genaue Struktur.

Ab einem N-Gehalt von 34 Atom%, d.h. ab TiN_{0.52} bis zur stöchiometrischen Zusammensetzung hin, bildet sich kubisches δ -TiN_x. Die Verbindung kristallisiert im NaCl Gittertyp. Mit zunehmendem N-Gehalt steigt die kubische Gitterkonstante von a₀ = 4.224 Å für x = 0.52⁵⁸⁾ auf 4.239 Å für die stöchiometrische Verbindung⁵⁹⁾.

Nagakura und Mitarbeiter finden für die Abhängigkeit von a₀ von der Zusammensetzung folgende Beziehung: a₀ = (4.1925 + 0.0467 x) Å⁵⁹⁾.

Im Allgemeinen haben die interstitiellen N-Atome im δ -TiN_x (x=0.61 - 0.999) nur Naheordnung im N-Untergitter. Kürzlich beschrieben Nagakura und Kusonoki⁵⁴⁾, dass

δ -TiN_{0.61} bei mehrmonatigem Altern bei 500°C in ein Produkt mit der gleichen Stöchiometrie, aber mit Fernordnung im N-Untergitter übergeht. Diese geordnete Struktur ist tetragonal und hat die Gitterparameter a=4.198 Å <a₀ und c=8.591 Å >2a₀, wo a₀=4.221 Å der Gitterparameter für ungeordnetes δ -TiN_{0.61} ist.

Einige Darstellungsmöglichkeiten

Das Spektrum der konventionellen Darstellungsmöglichkeiten ist analog demjenigen der weiter oben beschriebenen Niobnitride (vgl. auch ⁴⁷⁾). Es kann folgendermassen zusammengefasst werden:

a) Reaktion des Metalls oder des Metallhydrids mit molekularem Stickstoff oder mit Ammoniak bei erhöhter Temperatur. Die dabei auftretenden Produktphasen hängen von der Temperatur und von der Reaktionsdauer ab. In der Regel werden auf diese Weise mehrphasige Präparate dargestellt.

Beispiele: Rennhack und Mitarbeiter ⁵⁷⁾ nitridieren Ti-Proben in Stickstoff mit 5 Volumenprozent Wasserstoff bei Drucken zwischen 1 bis 15 Torr und Temperaturen zwischen 1200°C und 1600°C . Die nach 60-minütiger Reaktionszeit erhaltenen Produkte zeigen an der Oberfläche der Probe eine ungefähr 15 μm dicke δ -TiN Schicht, gefolgt von einer etwa gleich starken Schicht aus ϵ -Ti₂N und einer dicken Schicht bestehend aus der α -Lösung; zu innerst finden die Autoren die β -Lösung. Aehnliche Präparationen finden sich in ^{54) 58) 60) 61) 62) 63) 64)}.

b) Darstellung durch Abscheidung aus der Gasphase. Metallhalogenide oder Oxihalogenide werden mit Ammoniak oder mit Stickstoff und Wasserstoff umgesetzt.

Beispiel: J.J. Nickl und Mitarbeiter ⁶⁵⁾ scheiden aus einem Gasgemisch, bestehend aus TiCl₄, N₂ und H₂ polykristalline und einkristalline Schichten von δ -TiN auf verschiedenen Substraten ab. Mit steigender Substrattemperatur (1530°C bis 1730°C) wachsen in zunehmendem Masse isoliert stehende Einkristalle. Auf Tantaldraht, der zuvor mit polykristallinem TiN beschichtet wurde, wachsen bei 1530°C innerhalb einiger Stunden 3 bis 8 mm grosse Einkristalle.

Weitere Beispiele für die Abscheidung von TiN aus der Gasphase finden sich in ⁶⁶⁾ ⁶⁷⁾.

c) Darstellung von understöchiometrischen TiN_x -Proben durch sintern des Metalls mit stöchiometrischem TiN oder durch thermische Zersetzung von stöchiometrischem TiN. Solche "Diffusionsproben" werden häufig zur Ermittlung von Phasendiagrammen herangezogen ⁵⁵⁾ ⁵⁶⁾ ⁶³⁾.

d) Darstellung durch thermische Zersetzung metallorganischer Verbindungen.

Beispiel: Sugiyama und Mitarbeiter ⁶⁸⁾ zersetzen Titan-dialkylamide auf verschiedenen Substraten. Der Vorteil der Methode besteht darin, Schutzüberzüge bei tiefen Temperaturen abscheiden zu können. δ -TiN Filme können mit diesem Verfahren bei Temperaturen ab 250°C dargestellt werden. Nachteilig für eine Reihe von potentiellen Anwendungsmöglichkeiten dürfte sich der hohe Gehalt an Verunreinigungen, vor allem Kohlenstoff und Sauerstoff, auswirken.

e) Darstellung im Plasma:

Matsumoto ⁶⁹⁾ nitridiert Ti mittels eines Plasmabrenners. Die Oberflächentemperatur beträgt 1800°C ; unter diesen Bedingungen können δ -TiN Schichten von mehr als einem Millimeter Dicke dargestellt werden.

Derselbe Autor ⁷⁰⁾ hat kürzlich auch in einem nichtisothermen Stickstoff-Plasma Titannitride bei Oberflächentemperaturen von 800°C bis 950°C dargestellt.

Vepřek ¹⁾ scheidet aus einer N_2/Cl_2 - Entladung mittels einer chemischen Transportreaktion bei einer Neutralgastemperatur von etwa 1000°C Einkristalle von δ -TiN ab. Durch Ionennitridierung stellen Liu und Gruen ¹⁰⁵⁾ Ti-tannitrid bei 900°C her, indem sie Ti als Kathode einsetzen.

Zur Wechselwirkung von Stickstoff mit der Titanoberfläche:

Jhih und Mitarbeiter ⁷¹⁾ untersuchen mittels LEED die Chemi_sorption von Stickstoff auf einer {0001} Titanoberfläche. Bei einem Stickstoffdruck von 10^{-8} Torr finden die Autoren, dass Stickstoff nicht auf der ersten Schicht der Metallatome chemi_sorbiert, sondern dass die Stickstoffatome in die Oktaederlücken unter der ersten Schicht eindringen. Es ist dies das erste Mal, dass in der Literatur das erste Stadium einer fest-gas Wechselwirkung durch eine geordnete monoatomare "Unterschicht-Struktur" beschrieben wird. Bis anhin wurden alle Oberflächenstrukturen als "Oberschicht-Strukturen" (Overlayer Structures) beschrieben. Diese "Unterschicht-Struktur" hat bereits grosse Aehnlichkeit mit derjenigen des δ -TiN.

Kinetische- und Diffusionsdaten

Tab. 8 gibt einen Ueberblick über die in der Literatur gefundenen kinetischen Daten und Tab. 9 betrifft Angaben zur Diffusion.

Geschwindigkeitsgesetz	Geschwindigkeitskonstante $k \text{ [}\mu\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}\text{]}$	Temp. [°C]	Druck [Torr]	Ref.
parabolisch	$= 1.2 \cdot 10^8 \exp -(\frac{36300}{RT})$	550-850	76	39)
parabolisch	$= 1.5 \cdot 10^6 \exp -(\frac{66000}{RT})$	1200-1500	760	64)
z.T. parabolisch*	$= 1.4 \cdot 10^{11} \exp -(\frac{53800}{RT})$	800-1400	760	61)
parabolisch	$= 1.4 \cdot 10^9 \exp -(\frac{44000}{RT})$	1300-1600		62)
z.T. parabolisch*	$= 10^{14} \exp -(\frac{63000}{RT})$	800-950	5-20	70)

Tab. 8 Angaben zur Kinetik der Nitridierung von Titan

* Diese Temperaturabhängigkeit wurden auf Grund von Angaben in der betreffenden Arbeit abgeschätzt.

Die ersten 4 Angaben beziehen sich auf Nitridierung mit molekularem Stickstoff, die letzte Angabe auf Nitridierung im Plasma.

$D = D_0 \exp - (Q/RT)$ D_0 [cm ² s ⁻¹] Q [cal/Mol]	Temperatur [C]	Ref.
$D_{\alpha}^N = 6.75 \exp - (\frac{68000}{RT})$	1300-1600	62)
$= 0.685 \exp - (\frac{64000}{RT})$	1200-1500	64)
$= 0.2 \exp - (\frac{57000}{RT})$	1350-1700	72)
$= 1.2 \cdot 10^{-2} \exp - (\frac{45250}{RT})$	900-1500	61)
$= 1.5 \cdot 10^{-2} \exp - (\frac{44000}{RT})$	1300-1670	73)
$= 8 \cdot 10^{-5} \exp - (\frac{32100}{RT})$	800-1500	56)
$D_{\beta}^N = 0.141 \exp - (\frac{53000}{RT})$	1200-1500	64)
$= 0.16 \exp - (\frac{36800}{RT})$	1300-1670	73)
$= 3.5 \cdot 10^{-2} \exp - (\frac{33800}{RT})$	900-1500	61)
$= 0.02 \exp - (\frac{24200}{RT})$	1335-1675	63)
$D_{\epsilon}^N = 3.5 \cdot 10^{-4} \exp - (\frac{41000}{RT})$	950-1500	56)

Tab. 9 Angaben zur Diffusion von Stickstoff in Titan, bzw. in den Titanitridphasen
Forts. der Tab. s. nächste Seite

$D = D_0 \exp - (Q/RT)$ $D_0 \quad [cm^2 s^{-1}] \quad Q [cal/Mol]$	Temperatur [°C]	Ref.
$D_{TiN}^N = 2.0 \exp - (\frac{90000}{RT})$	1350-1700	72)
$= 4.42 \exp - (\frac{72000}{RT})$	1300-1600	62)
$= 5.4 \cdot 10^{-3} \exp - (\frac{52000}{RT})$	900-1500	61)
$= 2.3 \cdot 10^{-3} \exp - (\frac{50000}{RT})$	1300-1670	73)

Tab. 9 Angaben zur Diffusion von Stickstoff in Titan,
bzw. in den Titannitridphasen

Dabei bedeuten:

D_{α}^N N-Diffusion in δ -Ti

D_{β}^N N-Diffusion in β -Ti

D_{ϵ}^N N-Diffusion in ϵ -Ti₂N

D_{TiN}^N " in einer nicht näher präzisierten
Titannitridphase

Bemerkungen zu den Tabellen:

Es ist schon bei der Diskussion der Literaturdaten des Systems Nb/N aufgefallen, wie stark die Werte zur Kinetik und zur Diffusion streuen. Die Tabellen 8 und 9 zeigen, dass dies im System Ti/N nicht anders ist. Als Ursachen für die stark streuenden Angaben wurden früher schon erwähnt: Unterschiedliches Substratmaterial (Reinheit, Kristallinität, Vorbehandlung); unterschiedliches experimentelles Vorgehen (via Diffusionsproben, via fest-gas Reaktion, via Elektrotransport-Experimente); Schwierigkeiten in der Identifikation der in der Diffusionsschicht vorkommenden Phasen sowie Schwierigkeit in der Messung der Schichtdicken der Phasen und deren chemische Zusammensetzung. Was den zuletzt erwähnten Punkt betrifft, so ist zu bemerken, dass viele Autoren sich bezüglich der chemischen Zusammensetzung auf ein veraltetes Phasendiagramm von Palty⁵⁵⁾ beziehen. Auch wird in der Regel nicht zwischen Diffusion in ϵ -Ti₂N und δ -TiN, beziehungsweise zwischen ϵ -Ti₂N und α -Ti, unterschieden. Zwar wird die Ausbildung einer ϵ -Phase von den meisten Autoren beobachtet. Diese wird dann jedoch bei der Auswertung der einen oder anderen Phase zugezählt. Der Grund dafür liegt wiederum beim Phasendiagramm von Palty. In diesem Phasendiagramm wird die ϵ -Phase als nur bis 1050°C stabil angegeben (neuere Arbeiten zeigen, dass diese Phase bis mindestens 1650°C stabil ist, vgl. z.B. 56) 57)). Deshalb wird angenommen, dass die ϵ -Phase während der Diffusionsexperimente bei Temperaturen oberhalb 1050°C nicht in Erscheinung tritt, und dass erst beim Abkühlen aus stickstoffreicher α -Phase "ausfallen" würde. Da in den meisten Arbeiten, in denen Angaben zur Diffusion in einer Nitridschicht gemacht werden, nicht präzisiert ist, ob es sich um Diffusion

in der ϵ - oder in der δ - Phase handelt, wurde in Tab. 9 der Diffusionskoeffizient mit der allgemeineren Formulierung " $D_{\text{TiN}}^{\text{N}}$ " angegeben. Die meisten Autoren, der in Tab. 8 und Tab. 9 aufgeführten Arbeiten bestimmen sowohl die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wie auch die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Bis auf zwei finden alle ein parabolisches Geschwindigkeitsgesetz, woraus auf eine diffusionskontrollierte Reaktion geschlossen wird. In zwei Arbeiten ^{61) 70)} finden sich Hinweise darauf, dass das parabolische Geschwindigkeitsgesetz nicht während der ganzen Nitridierungszeit erfüllt bleibt. Wasilewski ⁶¹⁾ findet erst nach einstündigem Nitridieren eine parabolische Gewichtszunahme. Daraus kann man vermuten, dass zu Beginn die Reaktion zwar diffusionskontrolliert sein könnte, dass aber wegen der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit in den verschiedenen Phasen kein parabolisches Geschwindigkeitsgesetz resultiert. Erst nachdem sich an der Oberfläche des Präparates eine δ - TiN Phase bestimmter Dicke ausgebildet hat, soll gemäss der Arbeit Stickstoffdiffusion durch diese Schicht geschwindigkeitsbestimmend werden, und man beobachtet eine parabolische Gewichtszunahme. Aus der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (gültig für $t > 60$ Minuten) ergibt sich eine Arrhenius-Aktivierungsenergie von 53.8 kcal/Mol. Dieser Wert lässt sich nun gut mit den 52 kcal/Mol, dem Wert den die Autoren als Aktivierungsenergie für die Diffusion in δ -TiN erhalten, vergleichen. Bei allen anderen Arbeiten, wo sowohl kinetische Daten als auch Daten zur Diffusion vorhanden sind, fällt der Unterschied zwischen der "Arrhenius-Aktivierungsenergie" und der Aktivierungsenergie für die Diffusion auf.

An dieser Stelle sollte man bemerken, dass alle Arbeiten die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten durch die Arrhenius-Form beschreiben. Es ist aber darauf hinzuweisen, dass solche halblogarithmische Darstellungen gegenüber der wirklichen analytischen Form der Messgrösse recht unempfindlich sind, besonders wenn die Messgrösse nicht über einen grossen Temperaturbereich verfolgt werden kann, wie dies bei Geschwindigkeitskonstanten aus experimentellen Gründen häufig der Fall ist.

3.2.2. Nitridierungsexperimente und Auswertung

Es wurden hauptsächlich 0.005 mm dicke Titanfolien so zugeschnitten, dass ihre Gesamtoberfläche etwa 400 mm^2 beträgt. Gemäss den Angaben des Herstellers haben die Folien eine Reinheit von 99.6%. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen (in ppm) sind: Al: 300; Ca: 20; Cr: 50; Cu: 5; Fe: 1500; Mn: 100; Ni: 50; Si: 300; Sn: 200; C: 300; H: 60; N: 150; O: 2000 (Lieferant der Folien: Goodfellow Metals, Cambridge).

Für die morphologischen Untersuchungen (Abschn. 3.2.2.3.) wurden 0.1 mm dicke Ti-Folien mit der gleichen Reinheit wie die 0.005 mm dicken Folien nitridiert.

Die experimentelle Anordnung (vgl. Abb. 16) ist früher beschrieben worden. Die Temperatur der sich in der Entladung befindenden Proben hängt in weit kleinerem Masse vom Nitridierungsgrad ab, als dies bei Niob der Fall ist (vgl. Abb. 13). Die Temperatur der Folien kann durch die Wahl der Plasmaparameter zwischen 470°C und 730°C eingestellt werden. Die Gewichtszunahmen der Proben wurden, wie in Abschn. 2.1.2. beschrieben, mittels einer Quarzfederwaage festgestellt. Die über eine Eichkurve erhaltene Werte wurden periodisch durch Wägung auf einer Präzisionswaage verifiziert. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden einerseits mit einem Pulverdiffraktometer mit ungefilteter Fe K-Strahlung sowie mit einer fokussierenden Guinier-IV-Kamera (Nonius FR 552) mit $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung durchgeführt.

3.2.2.1. Röntgenographische Auswertung

Ausgangsmaterial und α -Ti Phase:

Ein Vergleich der Intensitäten der Reflexe aus diffraktometrischen Untersuchungen der unbehandelten Metallfolie (Abb. 33 oben) mit den aus Pulverdaten zu erwartenden Intensitäten (ASTM No. 5-682) zeigt, dass die 0.005 mm dicken Folien eine Vorzugorientierung aufweisen; danach sind die $\{001\}$ - Ebenen parallel zur Oberfläche angeordnet.

Mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate können die hexagonalen Gitterparameter des reinen Metalls wie folgt bestimmt werden:

$$a = (2.949 \pm 0.001) \text{ \AA}$$

$$c = (4.681 \pm 0.002) \text{ \AA}$$

Die Reflexe des Metalls können auch in Proben, die nicht vollständig durchnitridiert werden, festgestellt werden. Die Tatsache, dass nun die Netzebenen, die zu einem Reflex beitragen nicht mehr an der Oberfläche der Probe, sondern je nach Schichtdicke des gebildeten Nitrides einige 1000 $\text{\AA}$ darunterliegen, führt zu keinem nennenswerten Fehler bezüglich der Reflexlage. Eine Nitridschichtdicke von etwa 5000 $\text{\AA}$ bewirkt einen Fehler im 2θ -Wert von weniger als 10^{-3} Grad.

Es fällt jedoch auf, dass sich die Metallreflexe mit zunehmender Nitridierung verbreitern und in Richtung kleinerer 2θ -Wert verschieben. Dies bedeutet, dass sich hexagonalen Gitterparameter zu grösseren Werten hin verschieben. Dabei wird das Metallgitter durch die Bildung der festen Lösung in der hexagonalen c-Richtung mehr aufgeweitet, als dies entlang der a-Richtung der Fall ist (Aufweitung in c-Richtung: 2.4%; Aufweitung in a-Richtung: 0.8%). Trägt man die Gitterparameter als Funktion der Gewichtszunahme der Probe auf (Abb. 32), so ergibt sich,

unter der Annahme, dass Gewichtszunahme und Stickstoffkonzentration in der α -Phase parallel verlaufen, ein mit den von Holmberg ⁵⁸⁾ beschriebenen Abhängigkeiten der Gitterparameter vom Stickstoffgehalt übereinstimmender Kurvenverlauf.

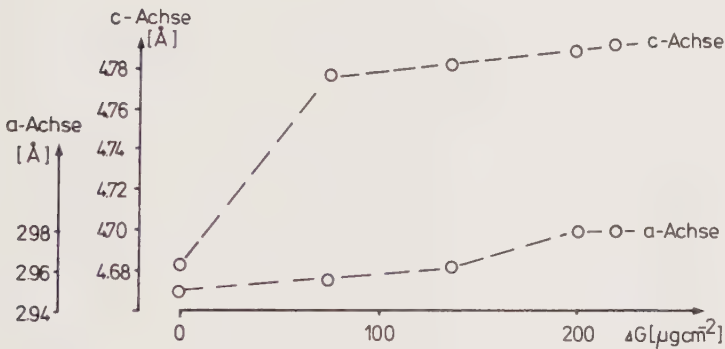


Abb. 32 Abhängigkeit der hexagonalen Gitterparameter des α -Ti von der Gewichtszunahme 0.005 mm dicker Folien

Titanreflexe mit hohem Index "l" (vgl. z.B. (103) in Abb.33) scheinen beim Lösen von Stickstoff aufzuspalten. Den Ursachen dieser Aufspaltung wird im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgegangen.

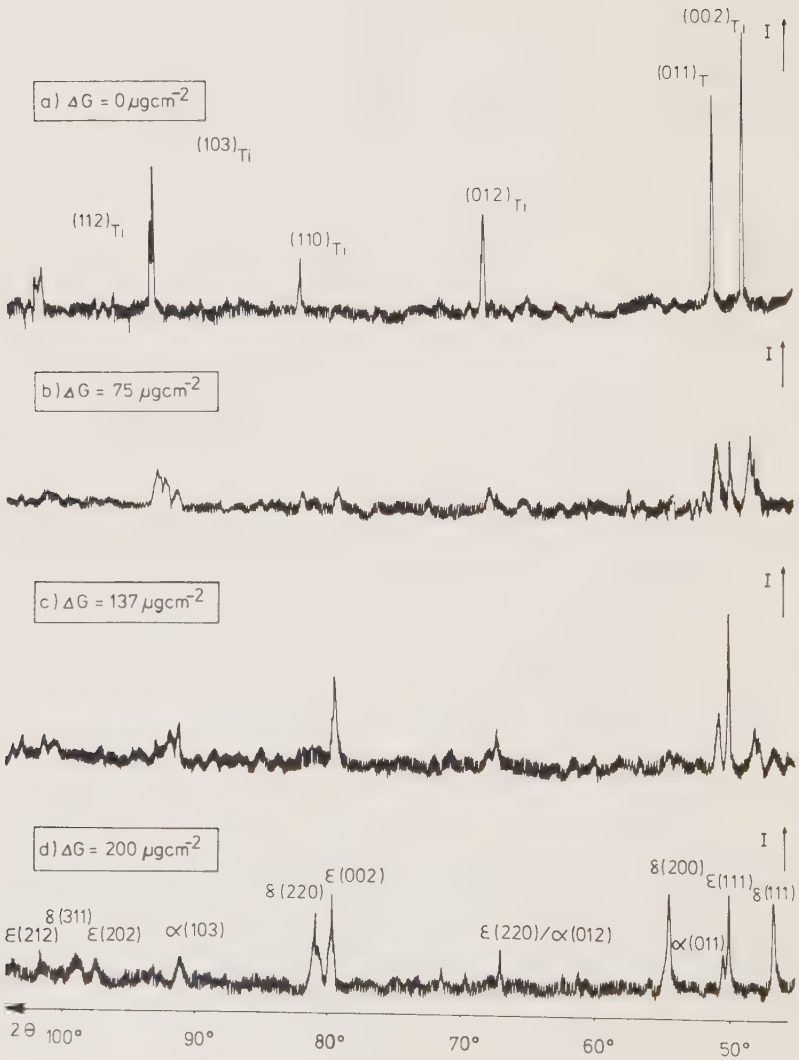


Abb. 33 Diffraktogramm (Strahlung: Fe K ungefiltert) nitrierter 0.005 mm dicker Ti-Folien. ΔG ist die Gewichtszunahme der nitrierten Proben

Schon nach kurzer Nitridierungszeit treten im Diffraktogramm neben den oben erwähnten verbreiterten Reflexen des α -Ti zusätzliche Reflexe auf. Wenn die Gewichtszunahme der Probe derart ist, dass sich diese theoretisch zu Ti_2N umgesetzt hätte (bei 0.005 mm dicken Folien: $164 \mu\text{g cm}^{-2}$) werden hauptsächlich Reflexe beobachtet, die der von Holmberg⁵⁸⁾ beschriebenen ϵ - Ti_2N Phase zugeordnet werden können.

Bei Gewichtszunahmen, die einer Zusammensetzung TiN_x mit $x > 0.5$ entsprechen, verschwinden die Reflexe des α -Ti allmählich, und man beobachtet neben der tetragonalen ϵ -Phase das Auftreten der kubischen δ -TiN Phase.

Nach Nitridierung während rund zehn Stunden und von Gewichtszunahmen an, die grösser als $220 \mu\text{g cm}^{-2}$ sind, verschwindet auch die ϵ -Phase. Diese Proben sind sehr brüchig. Deshalb wurden diese Präparate mittels Guinier-Verfahren identifiziert (Tab. 11 und Tab. 12). Einen Überblick über das Auftreten der Nitridphasen in Abhängigkeit der Gewichtszunahme gibt Tab. 10.

Die Probe mit $200 \mu\text{g cm}^{-2}$ Gewichtszunahme zeigt die α -, die ϵ - und die δ -Phase nebeneinander (s. Abb. 33, unterstes Diffraktogramm). Diese Probe wurde sowohl diffraktometrisch als auch nach dem Guinier-Verfahren identifiziert. Die Tab. 11 enthält die röntgenographische Auswertung des Guinier-Films. Die Aufnahme wurde mit $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung gemacht; um einen Vergleich mit der Abb. 33 zu erleichtern, sind in Tab. 11 umgerechnete Werte angegeben. Diese beziehen sich nun auf $\text{Fe K}\alpha$ -Strahlung. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten wurde

nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt.

Beim Vergleich der Intensitäten ist zu beachten, dass die diffraktometrische Methode Aufschluss über die zur Oberfläche parallel verlaufenden Netzebenenabständen liefert; das Guinier-Verfahren erfasst hingegen vorwiegend Netzebenen, die senkrecht zur Oberfläche stehen.

ΔG [$\mu\text{g cm}^{-2}$]	$\alpha\text{-Ti}$	$\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$	$\delta\text{-TiN}$	Identifizierung
0	st	-	-	Diffraktometer
75	m	m	-	Diffraktometer
137	sw	st	ssw	Diffraktometer
200	sw	m	m	Diff. + Guinier
220	ssw	m	m-st	Diffraktometer
245	-	-	st	Guinier
255	-	-	st	Guinier

Tab. 10 Gewichtszunahmen und Auftreten der verschiedenen Nitridphasen von 0.005 mm dicken Titanfolien

Zuordnung	I	$2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	$d_{\text{ber.}}$
$\epsilon(110)$	m	32.07	0.0763	0.0766	3.507
$\epsilon(101)$	ssw	44.11	0.1410	0.1408	2.579
$\epsilon(200)$	m-st	46.06	0.1530	0.1531	2.476
$\delta(111)$	st	46.64	0.1567	0.1570	2.447
$\epsilon(111)$	m	50.06	0.1790	0.1791	2.289
$\alpha(011)$	m	50.49	0.1819	0.1819	2.271
$\epsilon(210)$	m-st	51.90	0.1915	0.1914	2.214
$\delta(200)$	st	54.43	0.2091	0.2093	2.118
$\epsilon(211)$	ssw	65.69	0.2942	0.2940	1.786
$\epsilon(220)$	m-st	67.22	0.3064	0.3063	1.750
$\delta(220)$	m-st	80.56	0.4180	0.4186	1.498
$\epsilon(301)$	sw	83.94	0.4472	0.4471	1.448
$\epsilon(311)$	sw-m	88.31	0.4853	0.4854	1.390
$\epsilon(320)$	ssw	89.74	0.4977	0.5093	1.373
$\delta(311)$	m-st	98.68	0.5755	0.5756	1.277
$\epsilon(212)$	ssw	101.71	0.6014	0.6061	1.249
$\delta(222)$	sw-m	104.91	0.6286	0.6279	1.222
$\alpha(004)$	sw	108.04	0.6548	0.6547	1.197

Tab. 11 Zusammenstellung der Röntgendaten der Guinier-Aufnahme einer 0.005 mm dicken Ti-Folie nach Nitridierung; Gewichtszunahme der Probe: $200 \mu\text{gcm}^{-2}$
(Fortsetzung s. nächste Seite)

Tabelle 11 Forts.

α -Ti	a = (2.979 $\pm$ 0.002) Å
	c = (4.789 $\pm$ 0.002) Å
ϵ -Ti ₂ N	a = (4.9505 $\pm$ 0.0007) Å
	c = (3.0249 $\pm$ 0.0008) Å
δ -TiN	a = (4.234 $\pm$ 0.001) Å
Strahlung: Fe K α	

hkl	I	$4\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	$d_{\text{ber.}}$
111	m-st	73.30	0.0989	0.0990	2.450
200	st	85.15	0.1318	0.1320	2.122
220	m-st	123.25	0.2637	0.2641	1.500
311	m	148.25	0.3632	0.3631	1.278
222	m	156.10	0.3964	0.3961	1.223
Strahlung: Cu K α_1					
$a_0 = (4.240 \pm 0.001) \text{ Å}$					

Tab. 12 Guinier-Daten einer nitridierten 0.005 mm dicken Ti-Folie (Gewichtszunahme: 255 μgcm^{-2}); zeigt nur Reflexe der δ -TiN Phase

Auf Grund der Gewichtszunahme von $255 \mu\text{gcm}^{-2}$ und zusammen mit der Tatsache, dass nur die δ -Phase in Erscheinung tritt, lässt sich eine Zusammensetzung der Probe von $\text{TiN}_{0.774}$ errechnen. Eine chemische Analyse (Micro-Kjeldahl für N und Gravimetrie für Ti) stützt allerdings diesen Befund nicht. Danach hat die Probe eine Zusammensetzung von $\text{TiN}_{0.936}$. Die Ursache dieser Differenz ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass wegen der grossen Brüchigkeit der hochnitridierten Proben kontinuierlich etwas Material verloren geht. Die Nitridierungskurven weisen allerdings keine Diskontinuitäten auf; hochnitridierte 0.005 mm dicke Proben zeigen jedoch unter dem Mikroskop häufig kleine Löcher (andererseits ist es aber auch nicht auszuschliessen, dass das reine Metall bereits vor der Nitridierung eine beträchtliche Menge Stickstoff aufgenommen hat, denn die Proben werden nach der Temperung nicht unter Luftausschluss gehandhabt).

Ferner gibt es noch zwei weitere Hinweise, die darauf hindeuten, dass das Produkt eher in einer Zusammensetzung nahe $\text{TiN}_{1.0}$ als in einer mit $\text{TiN}_{0.77}$ vorliegen dürfte:

1. Der Werte der kubischen Gitterkonstanten: Vergleicht man unsere Gitterkonstante ($4.240 \text{ \AA}$) mit der aus Literaturdaten zusammengestellten Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Zusammensetzung (Abb. 34), so erkennt man, dass unser Wert der Gitterkonstante gut auf eine Zusammensetzung von $\text{TiN}_{1.0}$ passt.

2. Die Farbe des Nitrides: Die Farbe der Produktschicht ändert sich von goldgelb bei kurzen Nitridierungszeiten über dunkelgelb zu rotbraun für die hochnitridierten Proben. Kato⁶⁶⁾ untersuchte die Farbe von TiN Einkristallen als Funktion ihrer Zusammensetzung und stellte fest, dass TiN_x (mit $x < 1$) goldgelb ist.

Kristalle mit der Stöchiometrie TiN_x (mit $x \geq 1.0$) erscheinen hingegen rotbraun. Daraus lässt sich vermuten, dass unsere rotbraunen Proben eine Zusammensetzung um $\text{TiN}_{1.0}$ haben (Liu und Gruen¹⁰⁵) haben allerdings ebenfalls sehr hochnitriertes TiN dargestellt; ihre Produkte sind jedoch gelb. Diese Autoren vermuten, dass die dunkle Färbung des TiN von einem geringen C-Gehalt herrührt).

Aus Tab. 13 sind die Gitterkonstanten und die Färbungen der einzelnen Phasen als Funktion der Gewichtszunahme ersichtlich.

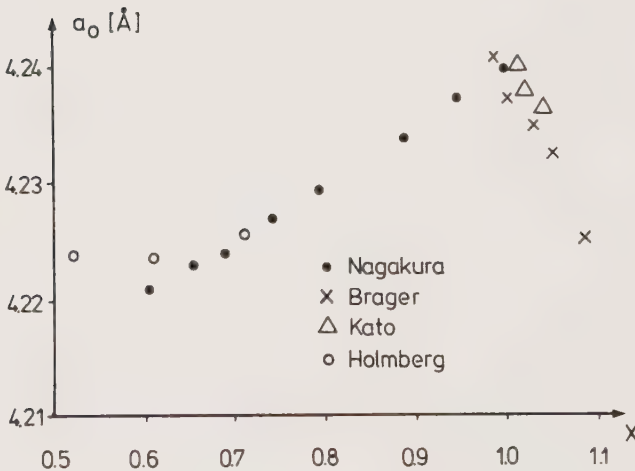


Abb. 34 Abhängigkeit der kubischen Gitterkonstanten a_0 des $\delta\text{-TiN}_x$ vom Stickstoffgehalt x (Nagakura⁵⁹), Brager⁷⁴), Kato⁶⁶), Holmberg⁵⁸),

$\Delta G [\mu\text{gcm}^{-2}]$	$\alpha\text{-Ti(hex)}$	$\epsilon\text{-Ti}_2\text{N(terag)}$	$\delta\text{-TiN}$	Farbe
0	a = 2.951 c = 4.684			metallisch glänzend
75	a = 2.955 c = 4.777	a = 4.961 c = 3.038		hellgelb metallisch
137	a = 2.962 c = 4.780	a = 4.960 c = 3.033	a = 4.234	gelb
200	a = 2.979 c = 4.789	a = 4.950 c = 3.025	a = 4.234	dunkelgelb
220	a = 2.978 c = 4.792	a = 4.946 c = 3.025	a = 4.231	goldgelb
245			a = 4.239	goldgelb
255			a = 4.240	rotbraun

Tab. 13 Zusammenstellung der Gitterparameter (in $[\text{\AA}]$)
der während der Nitridierung von 0.005 mm dicken
Ti-Folien auftretenden Nitridphasen und deren
Färbungen

3.2.2.2. Kinetische Auswertung

Die kinetischen Untersuchungen werden durch das gleichzeitige Auftreten zweier Nitridphasen erschwert. Abb. 35 zeigt, dass sich die Nitridierungsgeschwindigkeit drastisch ändert, sobald die Folie auf Grund der aufgenommenen Menge Stickstoff eine mittlere Zusammensetzung von Ti_2N hat. Röntgenographisch (vgl. obigen Abschn.) konnte gezeigt werden, dass sich bis zu einer Gewichtszunahme, die der Zusammensetzung von Ti_2N entspricht, bei 0.005 mm dicken Plättchen sind das $164 \mu\text{gcm}^{-2}$, vorwiegend die ϵ -Phase ausbildet. Erst bei grösseren Gewichtszunahmen nimmt die stickstoffreichere δ -Phase stark zu.

In Uebereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund kann man also davon ausgehen, dass zu Beginn der Reaktion mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit ϵ - Ti_2N gebildet wird, und dass erst nachdem die Folie etwa diese Zusammensetzung erreicht hat, δ - TiN mit kleinerer Reaktionsgeschwindigkeit entsteht.

Beide Teile der Gewichtszunahme-Zeit-Kurve befolgen ein parabolisches Zeitgesetz. Gemäss der Wagner'schen Zundertheorie (vgl. z.B. ⁴⁹⁾) wird daraus allgemein auf eine diffusionskontrollierte Reaktion geschlossen. Dabei ist zu sagen, dass das parabolische Geschwindigkeitsgesetz für den ersten Teil der Kurve für Temperaturen oberhalb 730°C nicht mehr gut erfüllt ist.

Die folgenden Betrachtungen zur Kinetik beziehen sich durchwegs auf 0.005 mm dicke Folien, die bis zu einer Stickstoffaufnahme von $\Delta G \leq 160 \mu\text{gcm}^{-2}$ nitridiert wurden. Dies bedeutet, nach dem vorher Erwähnten, dass Aussagen über die aus dem α -Titan entstehende ϵ - Ti_2N -Phase zu erwarten sind.

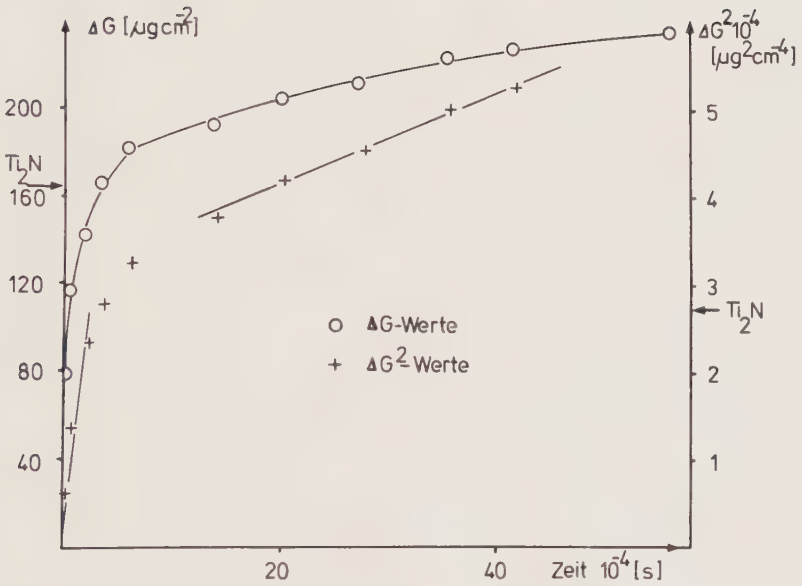


Abb. 35 Nitridierung einer 0.005 mm dicken Ti-Folie:
Gewichtszunahme-Zeit-(o) und quadrierte Ge-
wichtszunahme-Zeit-Kurve (+).

Plasmaparameter: Leistung: 4 kW

Druck: 1.6 Torr

Temperatur: 728°C

(Die Probe wurde bei einer Temperatur nitridiert,
bei der das parabolische Geschwindigkeitsgesetz
für Zeiten, die kleiner als $10 \cdot 10^4$ sec sind,
schlecht erfüllt ist)

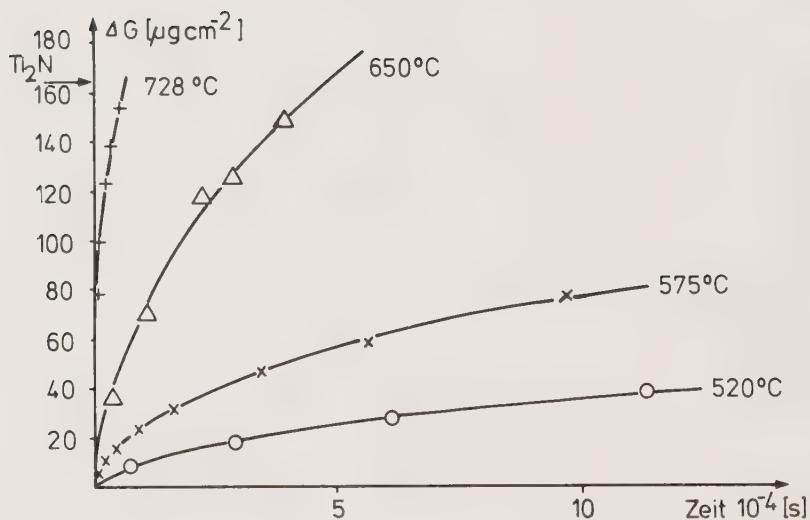


Abb. 36 Nitridierung von 0.005 mm dicken Proben
Gewichtszunahme-Zeit-Kurven.

Plasmaparameter: + : 4 kW, 1.6 Torr
 Δ : 4 kW, 1 Torr
 x : 2.5 kW, 1 Torr
 o : 1.5 kW, 1 Torr

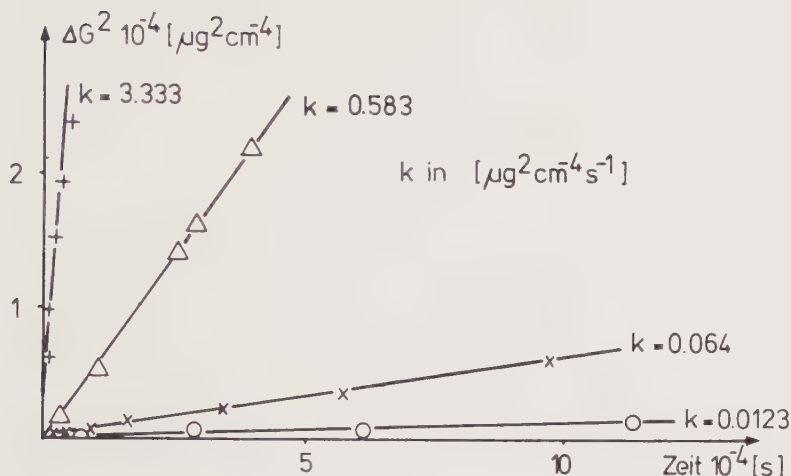


Abb. 37 Parabolische Auftragung der in Abb. 36 dargestellten Gewichtszunahme-Zeit-Kurven

Die Abb. 36 zeigt einige Gewichtszunahme-Zeit-Kurven und in Abb. 37 sind die entsprechenden quadrierten Gewichtszunahmen gegen die Zeit aufgetragen. Daraus ist ersichtlich, dass die Nitridierung ein parabolisches Zeitgesetz befolgt. Die parabolischen Geschwindigkeitskonstanten, $k = \Delta G^2 \cdot t^{-1}$ (k in $[\mu g^2 cm^{-4} s^{-1}]$; zur Dimension der Geschwindigkeitskonstanten s. ⁴⁸⁾), mit den dazugehörigen Temperaturen sind in Tab. 14 zusammengefasst.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von 770 K bis 1000 K wurde durch eine Arrhenius-Auftragung ermittelt (Abb. 38). Danach ergibt sich für k folgenden Ausdruck:

$$k = A \exp - (E_a/RT) = 1.6 \cdot 10^{10} \exp - [(44150 \pm 350)/RT]$$

(k in $[\mu g^2 cm^{-4} s^{-1}]$; E_a in $[cal/Mol]$).

k	ln k	T	1/T 10 ³
[$\mu\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$]		[°C]	[K ⁻¹]
4.235	1.46	728	0.999
3.333	1.20	728	0.999
0.583	-0.58	650	1.083
0.492	-0.71	650	1.083
0.064	-2.76	575	1.179
0.022	-3.80	540	1.230
0.0123	-4.40	520	1.261
0.0096	-4.64	520	1.261
0.0056	-5.19	500	1.293

Tab. 14 Nitridierung von 0.005 mm dicken Ti-Folien:
Zusammenstellung der parabolischen Geschwin-
digkeitskonstanten und der dazugehörigen
Temperaturen

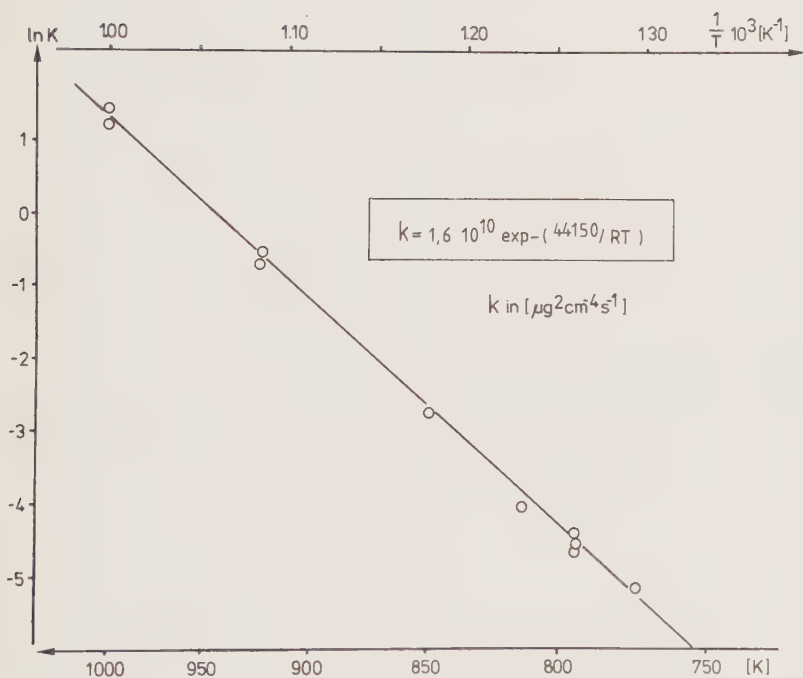


Abb. 38 Bildung von ϵ - Ti_2N : Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten; nach Arrhenius

3.2.2.3. Morphologische Untersuchung, Tiefenprofile

Die Morphologie der nitridierten Titanoberflächen wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (Stereoscan S4, Cambridge-Instruments) untersucht.

Abb. 39 zeigt eine Titanfolie wie sie vom Hersteller geliefert wurde. In den meisten Experimenten wurden die Folien vor der Nitridierung jedoch getempert (1000°C , 10^{-5} Torr, 10 Stunden). Diese Behandlung entfernt die durch die Herstellung der Folien bedingten Spannungen. So vorbereitete Proben rollen sich während des Nitridierens nicht ein. Abb. 40 a und b zeigen solche rekristallisierte Titanoberflächen. Die Aufnahmen lassen eine mittlere Kristallitgrösse von etwa 0.005 mm, also etwa von der Grössenordnung von der Dicke der Folie, erkennen.

Abb. 41 a und b zeigen eine Oberfläche einer nitridierten 0.005 mm dicken Folie. Die Probe ist mit einer Gewichtszunahme von $150 \mu\text{gcm}^{-2}$ gerade noch im ersten, parabolischen Bereich der Gewichtszunahme-Zeit-Kurve (vgl. Abb. 35, 36 und 37). Röntgenographisch sind neben den starken Reflexen der ϵ - Ti_2N Phase nur schwache Reflexe des δ -TiN sichtbar. Mit zunehmender Nitridierungsdauer und mit stärker werdender δ -TiN Phase wachsen die sich an der Oberfläche ausbildenden "Produkt-Kristallite".

Abb. 42 a, b und c zeigen Aufnahmen einer Probe mit $250 \mu\text{gcm}^{-2}$ Gewichtszunahme. Röntgenographisch zeigt diese Probe nur noch δ -TiN. Auf Grund der Gewichtszunahme beträgt die mittlere Zusammensetzung der Folie $\text{TiN}_{0.767}$.



Abb. 39 Oberfläche einer nicht nitrierten, ungetemperten 0.005 mm dicken Titanfolie



Abb. 40 a, b Oberfläche einer getemperten 0.005 mm dicken Titan-Folie

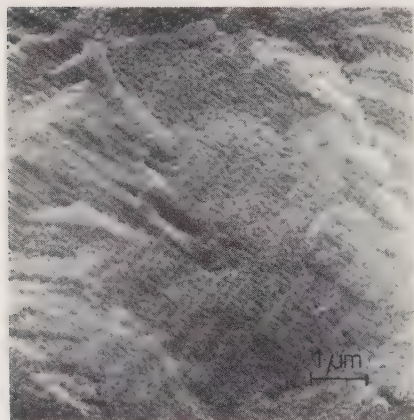
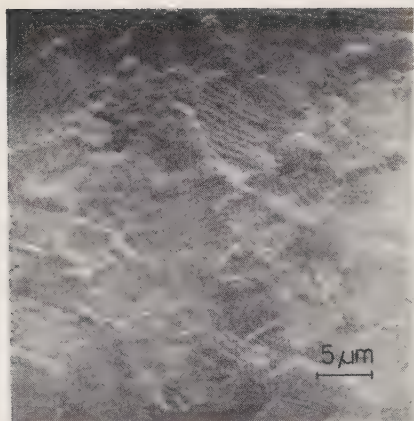


Abb. 41 a, b

Oberfläche einer ni-
tridierten 0.005 mm
dicken Titanfolie
(Gewichtszunahme:
 $150 \mu\text{gcm}^{-2}$)

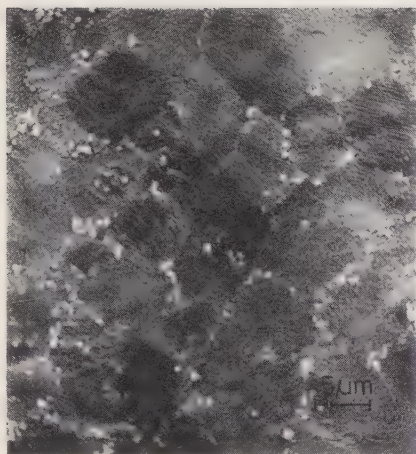


Abb. 42 a, b, c
Oberfläche einer nitr-
dierten 0.005 mm dicken
Titanfolie (Gewichtszu-
nahme: $250 \mu\text{gcm}^{-2}$)

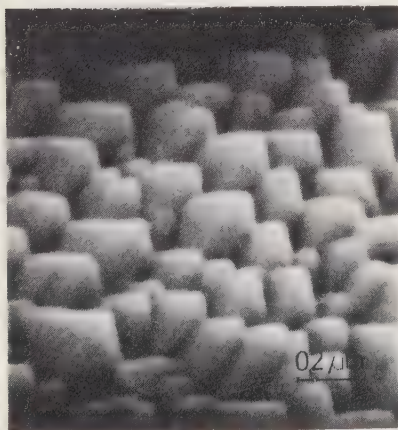
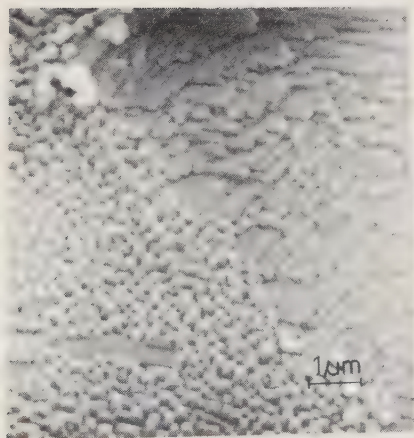




Abb. 43 a von einer 0.1 mm dicken Ti-Folie losgelöste TiN-Schicht

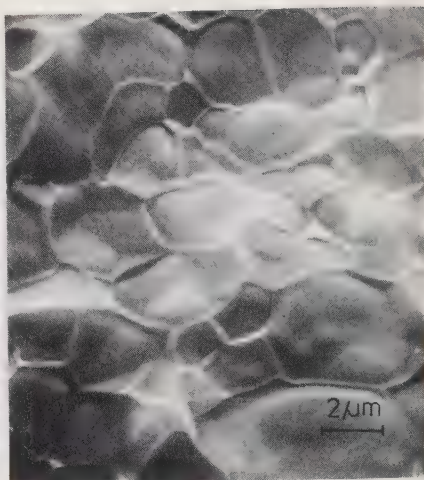


Abb. 43 b Oberfläche der Ti-Folie nach Loslösen der TiN-Schicht

Es hat sich gezeigt, dass sich beim Brechen 0.1 mm dicker nitridierter Titanfolien die nitridierte Schicht vom Metall ablöst (Abb. 43 a). Dabei kann zwischen dem Metall, dessen Kristallite gut sichtbar sind (Abb. 43 b) und der abgelösten Nitridschicht unterschieden werden. Die Nitridschicht selbst unterteilt sich in zwei gut unterscheidbare Zonen (Abb. 44 a,b,c) ; nämlich eine dünne, aus vielen Kristalliten bestehende Schicht an der Oberfläche (vgl. auch Abb. 42 c) und eine darunterliegende dickere homogene Phase. Dabei handelt es sich bei der dünnen Schicht um δ -TiN, denn diese Phase tritt zusammen mit dem Auftreten der Reflexe der δ -TiN Phase im Röntgendiffraktogramm in Erscheinung. Mit zunehmender Stärke der δ -Reflexe nimmt auch die Dicke dieser Schicht zu. Die darunterliegende dickere Schicht wird ϵ -Ti₂N Phase zugeordnet.

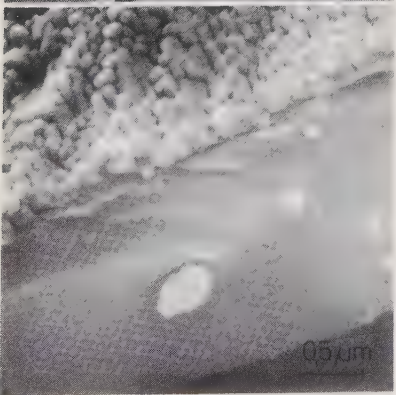
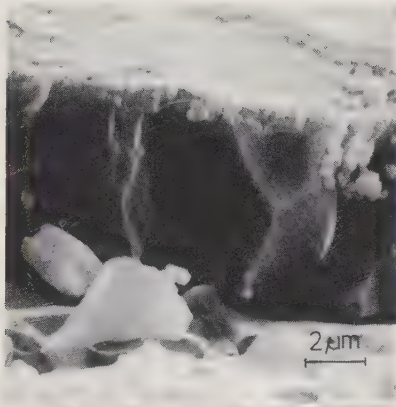


Abb. 44 a,b,c
Nitridierte Schicht auf
einer 0.1 mm dicken Ti-
Folie (Gewichtszunahmen:
bei Abb. a und b:
 $700 \mu\text{gcm}^{-2}$
bei Abb. c:
 $475 \mu\text{gcm}^{-2}$)

Die Auswertung sehr vieler solcher Aufnahmen von unterschiedlich stark nitridierten Folien gestattet es, sich eine Vorstellung über die Verteilung des aufgenommenen Stickstoffs auf die einzelnen Phasen zu machen (Abb. 45). Dabei entspricht der in den beiden Phasen fixierte Stickstoff noch nicht der gesamthaft aufgenommenen Menge. Wegen der hohen Löslichkeit von Stickstoff im Metallgitter (vgl. Abb. 31) muss ein recht grosser Teil des aufgenommenen Stickstoffs interstitiell gelöst vorliegen. Mikrohärtemessungen gestatten es auch hier, sich ein Bild über die Verteilung der Stickstoffkonzentration als Funktion des Abstandes von der Oberfläche zu machen (Abb. 46). Man gelangt aber hier nicht über eine qualitative Vorstellung hinaus, da die analytische Beziehung zwischen der Mikrohärtigkeit und der Stickstoffkonzentration in α -Ti nicht bekannt ist.

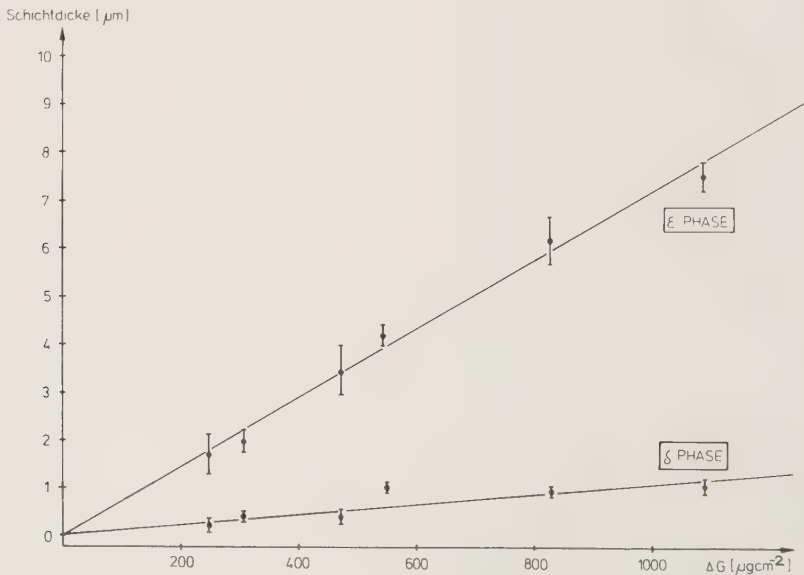


Abb. 45 Verhältnis der Dicke der beiden Ti/N-Phasen in Abhängigkeit der Gewichtszunahme der Probe

Dennoch existieren Arbeiten, die aus solchen Messungen Diffusionskoeffizienten für die Diffusion von Stickstoff in Titan herleiten ⁷⁰⁾.

Die Härtemessungen an von uns hergestellten Proben verdanken wir Prof. Dr. O. Matsumoto, Aoyama University, Tokyo.

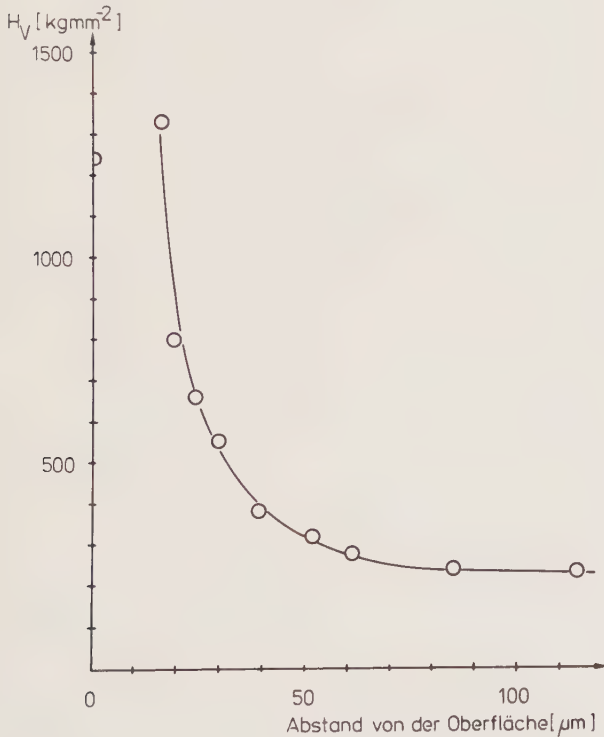


Abb. 46 Mikrohärte als Funktion vom Abstand von der Oberfläche im Bereich der "festen α -Ti Lösung" (Auflagegewicht: 25g)

3.2.3. Diskussion

Die von uns beobachtete Reihenfolge der Titannitridphasen deckt sich mit den in der Literatur beschriebenen Beispielen ⁶⁴⁾. Von innen nach aussen folgen auf die, einen Konzentrationsgradienten aufweisende, Lösung von Stickstoff im α -Titan (vgl. Abb. 46) zwei definierte, unterschiedlich dicke Nitridschichten. Es sind dies die ϵ -Ti₂N und die α -TiN Phase.

Wie wir feststellten, wird zu Beginn der Nitridierung vorwiegend ϵ -Ti₂N gebildet. Bei der Nitridierung von 0.005mm dicken Proben beobachtet man in diesem Bereich, abgesehen für Reaktionstemperaturen, die grösser als 730°C sind sowie für die ersten Minuten der Reaktion, die aus messtechnischen Gründen nicht erfasst werden konnten, ein parabolisches Zeitgesetz.

Das parabolische Geschwindigkeitsgesetz lässt auf eine durch Diffusion kontrollierte Reaktion schliessen ⁴⁹⁾. Gemäss unseren röntgenographischen und morphologischen Untersuchungen handelt es sich dabei um die Diffusion von Stickstoffatomen durch ϵ -Ti₂N. Die von uns ermittelte Aktivierungsenergie für diesen Schritt von 44.1 kcal/Mol lässt sich denn auch gut mit demjenigen von Wood und Paasche ⁵⁶⁾ gefundenem Wert von 44.0 kcal/Mol vergleichen.

Gemäss unseren Vorstellungen kann der Vorgang der Nitridierung sehr dünner Titanfolien (0.005 mm) folgendermassen beschrieben werden: Nachdem sich in den ersten Minuten der Reaktion ein Stickstoff-Konzentrationsgradient in die Probe hinein (α -Lösung) und eine dünne

ϵ -Ti₂N Schicht an der Oberfläche der Probe gebildet haben, ist das weitere Fortschreiten der Reaktion durch die Diffusion von Stickstoff durch diese immer stärker werdende Schicht von Ti₂N bestimmt. Erst wenn die Probe in ihrer ganzen Dicke als Ti₂N vorliegt, beginnt die Bildung der δ -TiN Phase. Damit ist eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden (vgl. Abb. 35). Bei dicken Titanfolien (0.1 mm) beginnt der Aufbau der δ -TiN Phase noch ehe die ganze Probe durchnitridiert worden ist. Dabei verhalten sich die Dicken der Schichten von δ -TiN : ϵ -Ti₂N wie 1 : 7.5 (vgl. Abb. 45).

Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeit in konventionellen Nitridierungsexperimenten (mit NH₃, bzw. N₂/H₂) mit derjenigen der Plasmanitridierung, ergibt sich das in Tab. 15 dargestellte Bild (vgl. auch Tab. 8).

Wert der parabolischen Geschwindigkeitskonst. bei 1000 K; [$\mu\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$]	Methode	Ref.
1.57	N ₂ , 76 Torr	39)
$7 \cdot 10^{-9}$	N ₂ , 760 Torr*	64)
0.29	N ₂ , 760 Torr*	61)
0.39	N ₂ , 760 Torr	62)
2.09	Plasma, 5-20 Torr	70)
4.12	Plasma, 1 Torr	diese Arbeit

Tab. 15 Vergleich der Nitridierungsgeschwindigkeiten:
Konventionelle Methoden - Plasmanitridierung

* Diese Drucke basieren auf Vermutungen; sie wurden auf Grund der in der betreffenden Literaturstelle beschriebenen experimentellen Anordnung abgeschätzt.

Zur Tab. 15 ist zu bemerken, dass aus den einzelnen Arbeiten nicht klar ersichtlich ist, auf welchen Nitridierungsschritt (Aufbau der ϵ -Ti₂N, bzw. δ -TiN Phase) sich die angegebene Geschwindigkeit bezieht. So lässt beispielsweise das Studium der Arbeit von J.P. Bars und Mitarbeiter ⁶⁴⁾ - leider zeichnen die Autoren die Gewichtszunahme - Zeitkurven nicht - den Schluss zu, dass der von ihnen gefundene Wert sich auf die Bildung der δ -TiN Phase bezieht.

Andere Autoren ⁶²⁾ ziehen das Auftreten der ϵ -Phase während der Nitridierung fälschlicherweise gar nicht in Betracht, weil sie auf Grund eines veralteten Phasendiagramms (vgl. Abschn. 3.2.1.) die Hochtemperaturstabilität dieser Phase falsch einschätzen.

Die Tab. 15 zeigt jedoch, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für die beiden Arbeiten, wo in einem nichtisothermen Plasma nitridiert wurde grösser ist ⁷⁰⁾, diese Arbeit). Dabei besteht ein Unterschied zwischen dem von Matsumoto und Mitarbeitern ⁷⁰⁾ gefundenem Wert und dem unseren. Diese Differenz scheint in der unterschiedlichen experimentellen Anordnung begründet zu sein. Ein Vergleich der Plasmaparameter (Matsumoto: Generatorleistung: 0.2 - 0.3 kW; Stickstoffdruck: 5 - 20 Torr; äussere Elektroden; Rohrdurchmesser: 1.8 cm. Diese Arbeit: Generatorleistung: 1 - 4 kW; Stickstoffdruck: 1 Torr; innere Elektroden; Rohrdurchmesser: 10 cm) lässt die qualitative Aussage zu, dass in unserem Plasma (wegen des geringeren Druckes) der Dissoziationsgrad des Stickstoffs höher liegt. Mit dieser Feststellung verbunden ist die Vermutung, dass in allen Systemen mit ungenügend hohem Dissoziationsgrad die Dissoziation des Stickstoffs an der Metalloberfläche von Bedeutung für die Nitridierungsgeschwindigkeit ist.

3.3. Das System Molybdän - Stickstoff

3.3.1. Literaturüberblick

Das System Molybdän-Stickstoff ist in der Literatur nur wenig beschrieben. Dieses Fehlen an Information ist charakteristisch für alle Nitride der Metalle der 6. Gruppe des Periodensystems. Dies hat folgende Gründe: Diese Nitride sind chemisch weniger stabil, und diese Verbindungen haben als hitzebeständige Werkstoffe geringere Bedeutung. So beginnt sich MoN schon unterhalb 1000°C zu einer stickstoffärmeren Verbindung zu zersetzen. Dennoch zeichnet sich in jüngster Zeit ein vermehrtes Interesse am System Mo/N ab: J. Hertz ⁷⁵⁾ untersucht den möglichen Einsatz von nitridierten Molybdänblechen als Elektroden in elektrochemischen Zellen. Diese Proben sind auf unserer Anlage im Plasma nitridiert worden. Reiter ⁷⁶⁾ und Charlot ⁸⁶⁾ interessieren sich für Molybdännitrid im Hinblick auf potentielle Anwendungsmöglichkeiten des Stoffes in zukünftigen Fusionsreaktoren. Die Supraleiteigenschaften der Mo/N Verbindungen sind mehrfach untersucht worden ^{77), 78), 79)}: Während das kubische $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ erst ab 5 K supraleitend wird, beobachtet man für das hexagonale Mononitrid eine Sprungtemperatur von 13 - 14.8 K. Dieser hohe Wert ist für Substanzen, die im WC-Gitter kristallisieren, bemerkenswert. Er ist in diesem Fall auf eine leichte Abweichung von der hexagonalen WC-Struktur zurückzuführen ⁷⁸⁾. Das akademische Interesse am Mo/N System konzentriert sich einerseits auf die Bindungsverhältnisse ⁴⁷⁾, andererseits gibt es eine Reihe von Arbeiten mit strukturellem Inhalt: Mit einem Atomradienverhältnis $r_{\text{N}}/r_{\text{Mo}} = 0.534$ ist die Bedingung, die zur Bildung von Einlagerungsverbindungen im Hägg'schen Sinn nötig ist, erfüllt ⁸⁰⁾. Nach Hägg bestimmt das Radienverhältnis der

Komponenten die möglichen Strukturen der Einlagerungsverbindungen. Ist es kleiner als 0.59, bildet das Metalluntergitter sehr einfache Strukturen. Möglich sind dann: Kubisch-flächenzentrierte, kubisch-raumzentrierte und hexagonal dichtest gepackte Elementarzellen.

Andrews und Hughes⁸¹⁾ fanden eine Beziehung zwischen der Struktur des reinen Metalls und den Strukturen seiner Nitride, bzw. Carbide: Bei Bildung der Nitride und Carbide ändert das Metalluntergitter in der Regel seine Struktur (Ausnahme: Kobalt). Wenn das Metall hexagonal dichtest gepackt ist, bilden sich keine Nitride mit hexagonalem Untergitter (Beispiele: Ti, Zr, Hf). Sofern das Metall kubisch-raumzentriert kristallisiert und keine dichtest gepackte allotrope Formen existieren, so beobachtet man Strukturen der Nitride, die sowohl hexagonal wie auch kubisch sein können (Beispiele: V, Nb, Ta, Cr, Mo, W).

Im System Molybdän-Stickstoff sind neben der kubisch-raumzentrierten α -Lösung eine tetragonale (β), eine kubische (γ) und eine hexagonale (δ) Nitridphase bekannt. Das Phasendiagramm des Systems ist wenig untersucht. Der ursprünglich von Hägg⁸²⁾ aufgestellte Vorschlag ist insofern nicht richtig, als er die tetragonale β -Phase als Hochtemperaturmodifikation beschreibt. Seither haben Evans und Jack⁸³⁾ sowie Ettmayer⁸⁴⁾ beweisen können, dass die β -Phase eine Tieftemperatur- und die γ -Phase eine Hochtemperaturmodifikation der Verbindung mit der ungefähren Zusammensetzung Mo_2N ist

Das in Abb. 47 wiedergegebene Phasendiagramm ist nur als grobe Skizze zu betrachten. Es wurde von uns mit Hilfe von Arbeiten aus der Literatur^{82), 83), 84)} konstruiert.

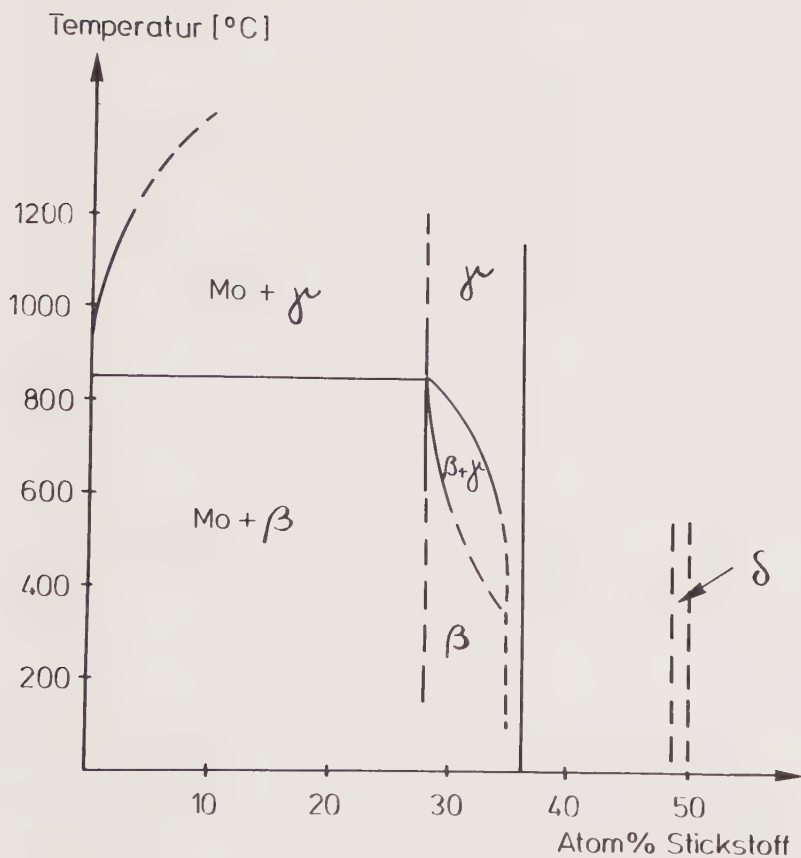


Abb. 47 Phasendiagramm Molybdän - Stickstoff;
nach 82), 83), 84)

Beschreibung der einzelnen Phasen:

α -Lösung: Mo-Metall hat ein kubisch-raumzentriertes Gitter mit einem Gitterparameter von $3.147 \text{ \AA}$. Die Löslichkeit von Stickstoff im Metall ist, wie bei allen Uebergangsmetallen der 6. Gruppe, sehr gering ^{85), 44)}.

β - und γ -Phasen: Beide Phasen haben eine Zusammensetzung um Mo_2N , wobei die γ -Phase die Hochtemperatur- und die β -Phase die Tieftemperaturmodifikation des Mo_2N darstellt. Die Phasen sind durch ein Zweiphasengebiet getrennt. Sie sind strukturell eng verwandt und haben beide flächenzentrierte Elementarzellen. Die γ -Phase ist kubisch, und aus der Tatsache, dass die β -Phase eine nur schwach verzerrte kubisch-flächenzentrierte Zelle hat, wird geschlossen, dass hier Stickstoff geordnet in Oktaederlücken eingebaut wird. Hägg ⁸²⁾ gibt für β - Mo_2N folgende Gitterparameter an: $a = 4.180 \text{ \AA}$, $c = 4.016 \text{ \AA}$. Die Gitterparameter hängen vom Stickstoffgehalt ab. Je grösser dieser ist, desto "kubischer" wird die Elementarzelle. bei einem Stickstoffgehalt von 34.5 Atom% wird die Zelle kubisch und ist von derjenigen des γ - Mo_2N nicht mehr zu unterscheiden ⁸³⁾. Andere Autoren verdoppeln auf Grund von schwachen Ueberstrukturreflexen die tetragonale c-Achse ^{83), 84), 87)}. Der Existenzbereich der γ -Phase erstreckt sich von etwa 27 bis 35 Atom% Stickstoff; dabei ändert sich die kubische Gitterkonstante von $4.14 \text{ \AA}$ auf $4.16 \text{ \AA}$ ⁸⁴⁾. Andere Autoren finden sogar Gitterabstände von bis zu $4.28 \text{ \AA}$ für ein Produkt am oberen Ende des Existenzbereiches ⁸⁸⁾. Elektronenbeugungsuntersuchungen ⁸⁹⁾ gestatten Aussagen über die Verteilung der Stickstoffatome auf die im kubisch-flächenzentrierten Gitter zur Verfügung stehenden Oktaederlücken. Eine Elementarzelle enthält zwei Stickstoffatome; davon ist eines geordnet im Zentrum der Zelle eingebaut ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Das zweite

ist statistisch auf die Lagen $\frac{1}{2}00$, $0\frac{1}{2}0$ und $00\frac{1}{2}$ verteilt.

δ -Phase: Die Zusammensetzung der δ -Phase liegt um $\text{MoN}_{1.0}$. Die Phasenbreite ist, verglichen mit den Mo_2N Phasen, eher gering. Hägg⁸²⁾ schlägt eine hexagonal primitive Zelle mit Stickstoff in jedem zweiten trigonalen Prisma vor (WC-Gitter): $a = 2.860 \text{ \AA}$, $c = 2.800 \text{ \AA}$. Ueberstrukturreflexe, die auf Grund ihrer Intensität nicht durch Stickstoff verursacht sein können, veranlassten andere Autoren^{77), 78), 90), 91)}, die Zellenparameter zu verdoppeln. Die Ueberstruktur wird dadurch verursacht, dass je drei Molybdänatome innerhalb eines Sechsecknetzes in Wechselwirkung treten (vgl. Abb. 1 in⁷⁸⁾). Vandenberg⁷⁸⁾ erkennt in diesem "Clustering" von Molybdänatomen die Ursache für die relativ hohe Supraleitfähigkeit der Verbindung.

Einige Darstellungsmöglichkeiten:

Die Palette der Darstellungsmöglichkeiten von Molybdännitriden ist ähnlich wie in den vorher beschriebene Systemen, allerdings mit einer wichtigen Ausnahme: Es gelingt nicht, Molybdännitride durch Nitridieren des Metalls mit molekularem Stickstoff bei Atmosphärendruck darzustellen^{84), 92), 93)}. Erst bei 15-30 Atm. und 1100°C , bzw. 300 Atm. und 1500°C wird die Synthese möglich.

Ettmayer⁸⁴⁾ vermutet, dass alle Darstellungsmethoden die Ammoniak oder N_2/H_2 - Gemische als Nitridierungsgas einsetzen, zu Produkten führen, die durch Wasserstoffeinbau verunreinigt sind. Die meisten Autoren stellen jedoch Molybdännitride durch eine Reaktion von NH_3 oder N_2/H_2 mit dem reinen Metall dar^{77), 80), 82), 89), 90), 91)}. In der Regel wird die Reaktion bei Temperaturen zwischen 500 und 1000°C und bei Atmosphärendruck durchgeführt.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit besteht in der Zersetzung von flüchtigen Molybdänverbindungen. Dieses Vorgehen führt in der Regel zu stark verunreinigten Nitriden.

Beispiele: $\text{MoO}_3 + \text{NH}_3$ 94)

$\text{MoCl}_5 + \text{NH}_3$ 82).

Shoji ⁸⁸⁾ stellt dünne Nitridfilme der γ - und der δ -Phase durch reaktives Sputtern dar. Matsumoto hat Molybdännitrid im isothermen Plasma (Plasmabrenner) dargestellt ⁹⁵⁾, und Vepřek hat Molybdänpulver im nichtisothermen Plasma nitridiert ⁹³⁾. An Molybdänblechen, die der Autor ebenfalls in einer Stickstoffentladung behandelte, wurden ebenfalls Nitride abgeschieden, welche röntgenographisch nachgewiesen werden konnten.

Zur Wechselwirkung von Stickstoff mit der Molybdänoberfläche:

Hayek ⁹⁶⁾ findet auf einer Mo {100} - Fläche keine Adsorption von Stickstoff, es sei denn der Stickstoff werde in der Gasphase durch Elektronenstoß angeregt. Andere Autoren ⁷⁶⁾, ⁹⁷⁾, ⁹⁸⁾ finden mittels LEED, AES und durch Desorptionsexperimente verschiedene Adsorptionszustände von Stickstoff auf einer Mo {001} - Oberfläche. Bei Temperaturen von einigen hundert °C adsorbiert Stickstoff dissoziativ. LEED und Auger Resultate weisen auf eine C (2x2)-Struktur hin.

Zur Wechselwirkung von Stickstoff mit dem Festkörper:

Da es nicht gelingt, Molybdännitride aus der Reaktion von molekularem Stickstoff mit dem Festkörper darzustellen, finden sich in der Literatur keine weiteren Angaben dazu. Auch die Geschwindigkeit der Produktbildung aus der Fest-Gas-Reaktion mit NH_3 oder N_2/H_2 ist bislang noch nicht quantitativ bearbeitet worden. Qualitativ untersuchte

Hegedüs ⁹²⁾ die Gewichtsaufnahme (Gewichts-Temperatur-Zeit-Kurven) von Molybdänpulvern mit NH_3 , bzw. N_2/H_2 . Dabei machte der Autor eine für uns interessante Feststellung, indem er beobachtete, dass die Geschwindigkeit der Produktbildung gehemmt ist, sobald die Probe etwa die Zusammensetzung Mo_2N erreicht hat. Wie in Abschnitt 3.3.2.2. gezeigt werden wird, ist auch in unseren Experimenten eine starke Hemmung der Nitridierungsgeschwindigkeit festzustellen, sobald die Probe etwa die Zusammensetzung Mo_2N erreicht hat. Eine direkter Vergleich der Befunde ist jedoch durch den Umstand erschwert, dass unsere Experimente unter isothermen Bedingungen durchgeführt wurden, während Hegedüs bei kontinuierlich sich verändernder Temperatur arbeitet.

Die Angaben zur Diffusion von Stickstoff in Molybdän sind in Tab. 16 zusammengefasst. Auf Grund der experimentellen Beschreibungen lässt sich häufig nicht ausmachen, ob sich die angegebenen Werte auf die Diffusion von Stickstoff durch die α -Lösung, bzw. durch eine der Nitridphasen beziehen.

$D = D_0 \exp - (Q/RT)$ D_0 in $[\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$; Q in $[\text{cal/Mol}]$		Bemerkungen	Ref.
$3 \cdot 10^{-3}$	$\exp - (27500/RT)$	Entgasung, Rest- widerstand, $1400-1900^\circ\text{C}$	99)
$2.3 \cdot 10^{-2}$	$\exp - (32700/RT)$	Druckverlauf, Permeation, $1100-2500^\circ\text{C}$	85)
$4.3 \cdot 10^{-3}$	$\exp - (26000/RT)$	Entgasung, $1300-1800^\circ\text{C}$	44)
$6.15 \cdot 10^{-2}$	$\exp - (28500/RT)$	Dämpfung	100)
D_0	$\exp - (26600/RT)$	Entgasung, volumetrisch	101)
D_0	$\exp - (25800/RT)$	Dämpfung	102)
D_0	$\exp - (25100/RT)$	Streckgrenze	103)
$7.7 \cdot 10^{-5}$	$\exp - (18500/RT)$	Entgasung, $250-500^\circ\text{C}$	76)
D_0	$\exp - (55000/RT)$	aus Theorie hergeleitet	43)

Tab. 16 Uebersicht über die in der Literatur gefundenen Werte der Diffusion von Stickstoff in Molybdän, bzw. in den Molybdännitridphasen

3.3.2. Nitridierungsexperimente und deren Auswertung

Es wurden 0.005 mm und 0.1 mm dicke Molybdänfolien so zugeschnitten, dass ihre Gesamtoberfläche etwa 400 mm^2 beträgt.

Die Reinheit des Metalls wird vom Lieferanten (Goodfellow-Metals, Cambridge) mit 99.9% angegeben; die hauptsächlichsten metallischen Verunreinigungen sind (Werte in ppm): Al: 1; Ca: 30; Cr: 5; Cu: 20; Fe: 30; Mg: 3; Mn: 2; Ni: 50; Si: 10; W: 5. Daneben enthält die Probe einen erheblichen Anteil an nichtmetallischen Verunreinigungen, namentlich Kohlenstoff und Sauerstoff (vgl. unsere AES Messungen im Abschn. 3.3.2.3.).

Das experimentelle Vorgehen ist in Abschnitt 2.3. beschrieben worden.

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden mit einem Röntgen-Pulverdiffraktometer (Picker, Modell 3488 K) mit Fe $K\alpha$ - und Fe $K\beta$ -Strahlung sowie mit einer fokussierenden Guinier-Kamera (Nonius FR 552) mit Cu $K\alpha_1$ -Strahlung durchgeführt.

3.3.2.1. Röntgenographische Auswertung

Das Ausgangsmaterial hat eine Textur mit der Hauptorientierung (100) parallel zur Oberfläche, $[01\bar{1}]$ -Richtung parallel zur Walzrichtung des Bleches. Die epitaktischen Beziehungen zwischen Molybdän und seinem γ - Mo_2N sind bekannt¹⁰⁴⁾. Danach ist $(h00)_{\text{Mo}}$ parallel zu $(h00)_{\gamma}$, bzw. $[01\bar{1}]_{\text{Mo}}$ parallel zu $[010]_{\gamma}$. Eine detaillierte Beschreibung dieser Beziehungen bereitet J. Hertz⁷⁵⁾ an Hand von Proben, die wir im Plasma nitridiert haben, vor.

Zum Auftreten der verschiedenen Molybdännitridphasen während der Plasmanitridierung:

Druch geeignete Wahl der Plasmabedingungen (Temperatur der Probe) lässt sich die Bildung bestimmter Nitridphasen beeinflussen. Allerdings werden in der Regel Mehrphasenpräparate erhalten. Einzig bei Probertemperaturen oberhalb 750°C , d.h. ausserhalb des Existenzbereiches der β - und der δ -Phase (vgl. Phasendiagramm, Abb. 47), bildet sich nur die γ -Phase aus.

Die folgende röntgenographische Auswertung beschränkt sich vorwiegend auf nitridierte 0.1 mm dicke Molybdänfolien. Die 0.005 mm dicken Folien zeigen unter gleichen Plasmabedingungen analoge Resultate. Auf eine Besonderheit im Auftreten der Phasen als Funktion des Nitridierungsgrades bei den dünnen Folien wird im Rahmen der kinetischen Auswertung (Abschn. 3.3.2.2.) eingegangen.

a) Nitridiert man 0.1 mm dicke Folien im Temperaturbereich $550 - 600^{\circ}\text{C}$, so bildet sich bei niederem Nitridierungsgrad die $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ Phase aus. Mit zunehmendem Nitridierungsgrad erscheint neben der β -Phase die möglicherweise etwas stickstoffreichere δ -Phase (vgl. Abb. 47). In Abb. 48 ist eine Serie von Diffraktogrammen von Proben, die in diesem Temperaturbereich nitridiert worden sind, wiedergegeben. Diese Proben wurden in der in Kap. 2.3. beschriebenen Apparatur bei einem Torr Stickstoffdruck und einer Generatorleistung von 1.5 kW nitridiert.

Neben den immer noch sichtbaren Molybdänreflexen sind die Reflexe der β -Phase (gekennzeichnet durch $(hkl)_{\beta}$) und diejenigen der δ -Phase (gekennzeichnet durch $(hkl)_{\delta}$) erkennbar. Die wiedergegebenen Abbildungen stellen Ausschnitte aus dem tatsächlichen, in einem Bereich von $2\theta = 40^{\circ}$ bis

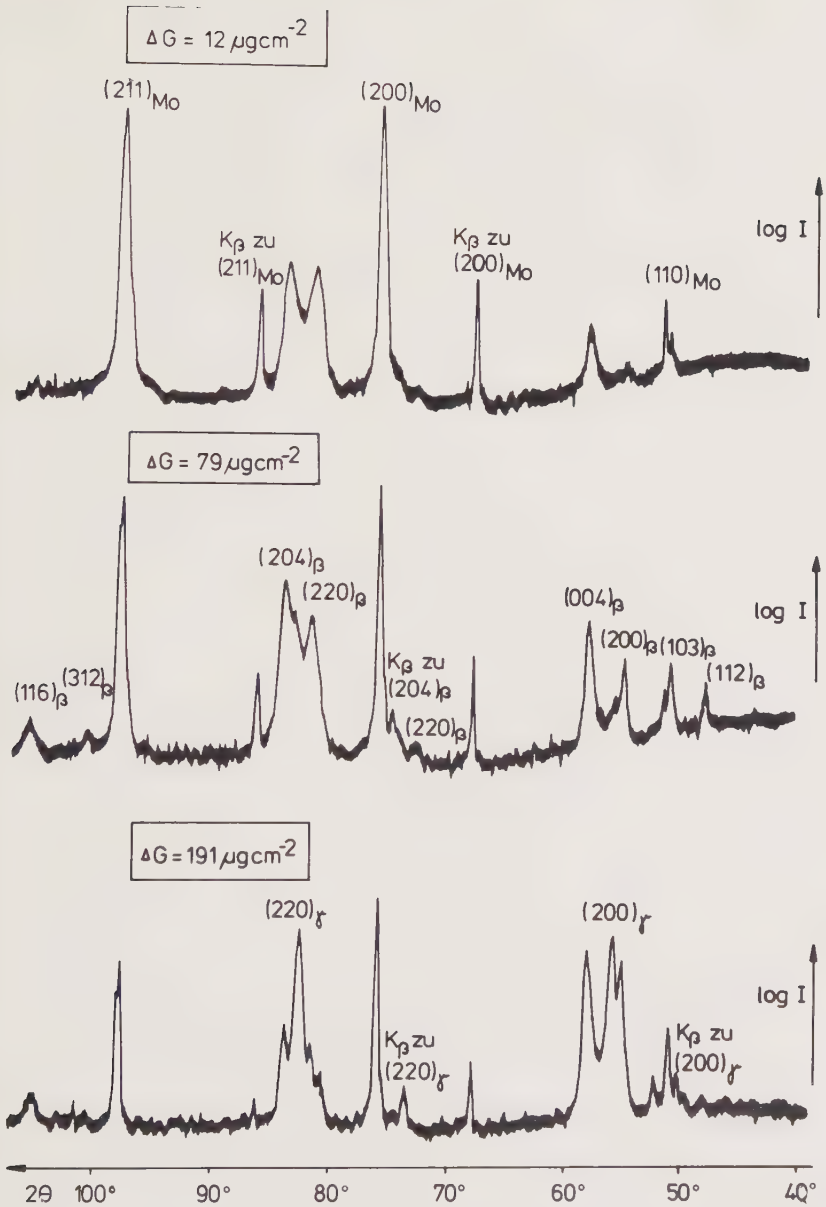


Abb. 48 Nitridierung von 0.1 mm dicken Molybdänfolien;
 $T = 550 - 600^{\circ}\text{C}$; $p_{\text{N}_2} = 1$ Torr
 Generatorleistung = 1.5 kW
 Strahlung: Fe K ungefiltert

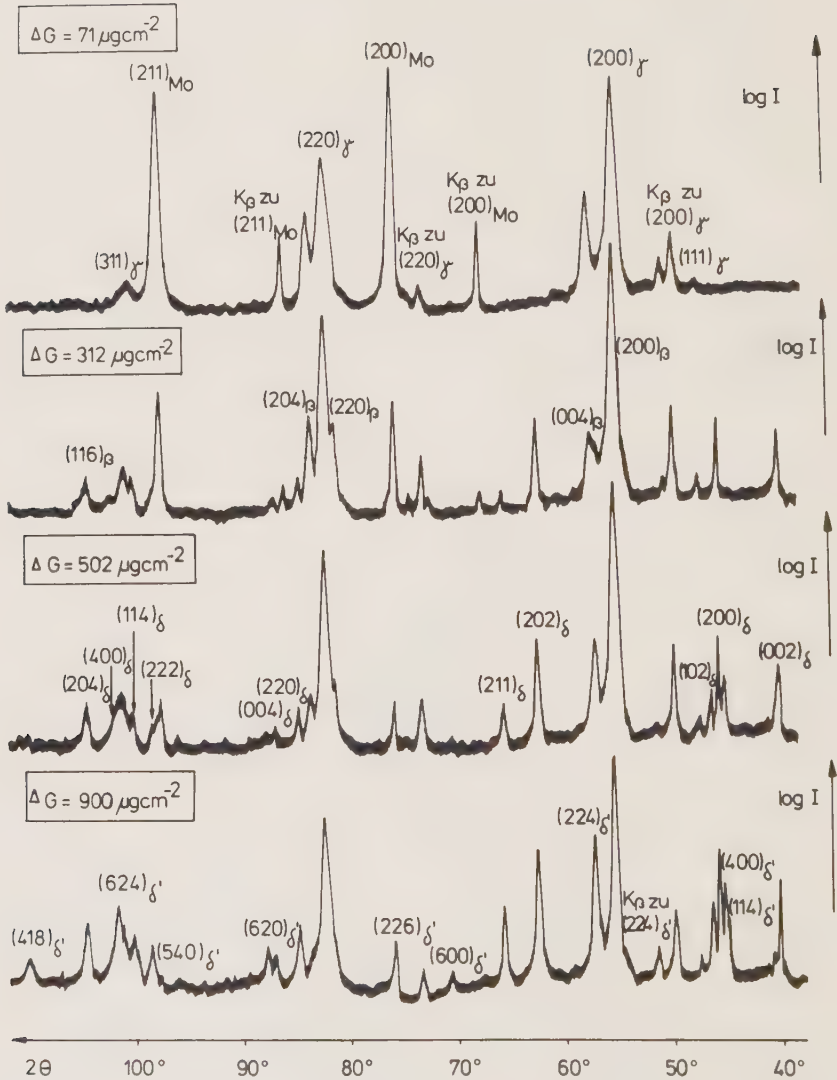


Abb. 49 Nitridierung von 0.1 mm dicken Molybdänfolien;
 $T = 640 - 680^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{N}_2} = 1 \text{ Torr}$,
 Generatorleistung $\approx 4 \text{ kW}$,
 Strahlung: Fe K ungefiltert

$2\theta = 140^\circ$ aufgenommenen Diffraktogrammen dar. Es ist zu vermuten, dass bei noch höheren Nitridierungsgraden neben der β - und der δ -Phase auch noch die δ -MoN Phase auftreten würde. Wegen der geringen Reaktionsrate konnte dieser Zustand jedoch nie erreicht werden.

b) Nitridiert man in einem Temperaturbereich zwischen 640°C und 680°C (Stickstoffdruck um 1 Torr, Generatorleistung um 4 kW), beobachtet man bei geringen Nitridierungsgraden das Auftreten der β - und der δ -Phase (Abb. 49) und bei Gewichtszunahmen oberhalb $300\text{ }\mu\text{gcm}^{-2}$ erscheint zusätzlich die δ -MoN Phase. Weitere Nitridierung führt zur Verstärkung der δ -Phase, und es erscheinen Reflexe, die mit Hilfe der Literaturdaten nicht indiziert werden können. Eine Indizierung dieser neuauftretenden Reflexe wird dann möglich, wenn die Gitterparameter der ursprünglichen hexagonalen Zelle des δ -MoN etwa verdoppelt werden. Diese Phase wird in der Folge als δ' -MoN bezeichnet. In Tab. 17 ist die röntgenographische Auswertung dieses Befundes dargestellt. In Abschn. 3.3.2.2. wird gezeigt werden, dass sich mit dem Erscheinen dieser Phase die Geschwindigkeit der Nitridbildung charakteristisch verändert

Die Daten, die in Tab. 17 benutzt wurden, stammen von einem Diffraktogramm einer Probe mit $900\text{ }\mu\text{gcm}^{-2}$ Gewichtszunahme (vgl. Abb. 49, unterstes Diffraktogramm). Der besseren Uebersicht wegen sind die durch $\text{Fe K}\beta$ -Strahlung bedingten Reflexe weggelassen. Das Diffraktogramm wurde in einem Bereich von $2\theta = 40^\circ$ bis $2\theta = 140^\circ$ aufgenommen. Die Zuordnung der Reflexe zu den einzelnen Phasen geschieht in Zweifelsfällen leicht durch die Beobachtung des Verhaltens der Intensitäten bei unterschiedlichem Nitridierungsgrad.

$d [\text{\AA}]$	I	hkl	2θ	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$
Reflexe des $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, kubisch, $a_0 = 4.155 \text{ \AA}$					
2.398	sw	111	47.65	0.1632	0.1631
2.079	st	200	55.55	0.2172	0.2174
1.468	m-st	220	82.55	0.4352	0.4349
1.255	sw-m	311	101.04	0.5988	0.5979
1.039	m	400	137.50	0.8686	0.8697
Reflexe des $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$, tetragonal, $a=4.194 \text{ \AA}$, $c=8.034 \text{ \AA}$					
2.098	sw	200	55.00	0.2132	0.2134
2.007	st	004	57.70	0.2328	0.2326
1.486	m	220	81.35	0.4265	0.4268
1.450	m	204	83.80	0.4460	0.4460
1.048	st	400	135.10	0.8542	0.8536
Reflexe des $\delta\text{-MoN}$, hexagonal, $a=5.737 \text{ \AA}$, $c=5.617 \text{ \AA}$					
2.811	st	002	40.32	0.1188	0.1190
2.484	st	200	45.90	0.1520	0.1520
2.449	st	102	46.60	0.1565	0.1570
1.861	sst	202	62.73	0.2709	0.2710
1.781	m-st	211	65.90	0.2958	0.2958
1.434	m	220	84.95	0.4560	0.4561
1.404	sw-m	004	87.25	0.4760	0.4758
1.277	sw-m	222	98.70	0.5756	0.5751
1.261	m	114	100.40	0.5903	0.5896
1.242	sw-m	400	102.50	0.6082	0.6081
1.223	m	204	104.80	0.6277	0.6279
1.136	sw	402	117.00	0.7270	0.7271
1.125	sw	214	118.90	0.7416	0.7419

Tab. 17 (Fortsetzung s. nächste Seite)

Fortsetzung Tab. 17

d [Å]	I	hkl	2θ	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$
Reflexe der δ' -Phase, hexagonal, $a=11.599$ Å, $c=11.231$ Å					
2.527	m	114	45.07	0.1469	0.1469
2.510	m-st	400	45.40	0.1489	0.1488
2.018	st	224	57.37	0.2304	0.2306
1.674	sw	600	70.72	0.3349	0.3348
1.572	sw-m	226	76.05	0.3795	0.3794
1.394	sw-m	620	88.00	0.4826	0.4835
1.285	sw	540	97.80	0.5679	0.5672
1.248	m	624	101.80	0.6022	0.6025
1.182	sw	418	110.10	0.6718	0.6714

Tab. 17 Auswertung eines Diffraktogramms einer Probe, das alle Mo/N Phasen nebeneinander zeigt (s. auch Abb. 49 unterstes Diffraktogramm)
Strahlung: Fe K ungefiltert

Die aus den röntgenographischen Daten berechneten Dichten für die beiden δ -Phasen werden für die qualitative Erklärung der kinetischen Kurven von Bedeutung sein. Diese betragen: Für die δ -Phase: $\rho_{\text{ber.}} = 9.123 \text{ gcm}^{-3}$;
für die δ' -Phase: $\rho_{\text{ber.}} = 8.929 \text{ gcm}^{-3}$.

Die Nitridierung 0.005 mm dicker Molybdänfolien liefert prinzipiell analoge Resultate. Da wegen der Brüchigkeit der Proben die Produkte besser mittels der Guinier-Methode identifiziert werden, ergeben sich, verglichen mit den Diffraktogrammen, Unterschiede in den relativen Intensitäten. Ein Beispiel einer Auswertung eines Guinier-Films einer nitridierten 0.005 mm dicken Folie ist in Tab. 18

gegeben. Dabei handelt es sich um eine Probe, die unter den gleichen Bedingungen wie diejenigen der Abb. 49, beziehungsweise der Tab. 17 nitridiert wurde. Die Probe ist mit $270 \mu\text{gcm}^{-2}$ Gewichtsaufnahme fast vollständig zu MoN umgesetzt (vollständige Umsetzung: $310 \mu\text{gcm}^{-2}$; vgl. auch Abb. 54). Neben den starken Reflexen der beiden δ -Phasen treten noch Reflexe der γ -Phase in Erscheinung. Ueber- raschenderweise zeigen auch Proben, die sich auf Grund der Gewichtszunahme vollständig umgesetzt haben sollten, immer noch sehr schwache Reflexe der γ -Phase.

Die Guinier-Aufnahme wurde mit Cu $K\alpha_1$ -Strahlung gemacht. Um einen besseren Vergleich mit den Diffraktogrammen zu ermöglichen, sind die 2θ -Werte in Tab. 18 auf Fe $K\alpha$ -Strahlung umgerechnet.

d [Å]	I	hkl	2θ	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$
3.743	sw	$\delta'202$	29.99	0.0670	0.0669
2.816	sw-m	$\delta'004$	40.24	0.1183	0.1185
2.530	m	$\delta'114$	45.02	0.1466	0.1464
2.509	sw	$\delta'400$	45.41	0.1490	0.1490
2.489	st	$\delta'200$	45.87	0.1518	0.1521
2.453	st	$\delta'102$	46.51	0.1559	0.1560
2.412	m	$\gamma'111$	47.36	0.1613	0.1609
2.090	m	$\gamma'200$	55.22	0.2148	0.2146
2.019	sst	$\delta'224$	57.33	0.2301	0.2302
1.865	sst	$\delta'202$	62.60	0.2699	0.2701
1.784	m	$\delta'116$	65.76	0.2947	0.2945
1.575	ssw	$\delta'226$	75.90	0.3782	0.3783
1.478	ssw	$\gamma'220$	81.87	0.4293	0.4292

Tab. 18 (Fortsetzung s. nächste Seite)

Fortsetzung Tab. 18

d [Å]	I	hkl	2θ	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$
1.434	sw	δ220	85.01	0.4565	0.4564
1.278	m	δ222	98.60	0.5748	0.5744
1.262	m-st	δ311	100.30	0.5894	0.5901
1.255	ssw	δ'507	101.00	0.5954	0.5956
1.248	sw	δ'624	101.86	0.6028	0.6027
1.241	sw	δ400	102.57	0.6088	0.6085
1.223	m	δ'119	104.79	0.6277	0.6277
δ-Mo ₂ N	kubisch		$a_0 = 4.182 \text{ Å}$		
δ-MoN	hexagonal		$a = 5.735 \text{ Å}, c = 5.639 \text{ Å}$ $\rho_{\text{ber.}} = 9.091 \text{ gcm}^{-3}$		
δ'-MoN	hexagonal		$a = 11.591 \text{ Å}, c = 11.256 \text{ Å}$ $\rho_{\text{ber.}} = 8.921 \text{ gcm}^{-3}$		

Tab. 18 Beispiel einer Auswertung eines Guinier-Films einer bei 645°C bis fast zur vollständigen Um-
setzung zu MoN nitridierten 0.005 mm dicken
Mölybdänfolie.

Gewichtszunahme: 270 μgcm^{-2} . Die Werte be-
ziehen sich auf Fe $K\alpha$ -Strahlung

c) Bei hoher Temperatur ($> 750^{\circ}\text{C}$) beobachtet man anfänglich wenig β -Phase neben viel γ -Phase. Mit zunehmender Nitridierung tritt dann nur noch γ -Mo₂N auf (Abb.50). Der kubische Gitterparameter bleibt dabei mit $a_0 = (4.158 \pm 0.001) \text{ \AA}$ konstant. δ -MoN konnte in diesem Temperaturbereich nie festgestellt werden.

Die Tab. 19 ermöglicht einen Ueberblick über die in verschiedenen Temperaturbereichen auftretenden Nitridphasen.

Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	beobachtete Phasen		Gitterparameter [$\text{\AA}$]	
550 - 600	β -Mo ₂ N	tetragonal	a = 4.192	c = 8.004
	γ -Mo ₂ N	kubisch	$a_0 = 4.130$	
630 - 670	β -Mo ₂ N	tetragonal	a = 4.194	c = 8.034
	γ -Mo ₂ N	kubisch	$a_0 = 4.155$	
	δ -MoN	hexagonal	a = 5.737	c = 5.617
	δ' -MoN	hexagonal	a = 11.599	c = 11.231
750-800	β -Mo ₂ N	tetragonal	a = 4.196	c = 8.016
	γ -Mo ₂ N	kubisch	$a_0 = 4.158$	

Tab. 19 Ueberblick über die in verschiedenen Temperaturbereichen auftretenden Mo/N Phasen

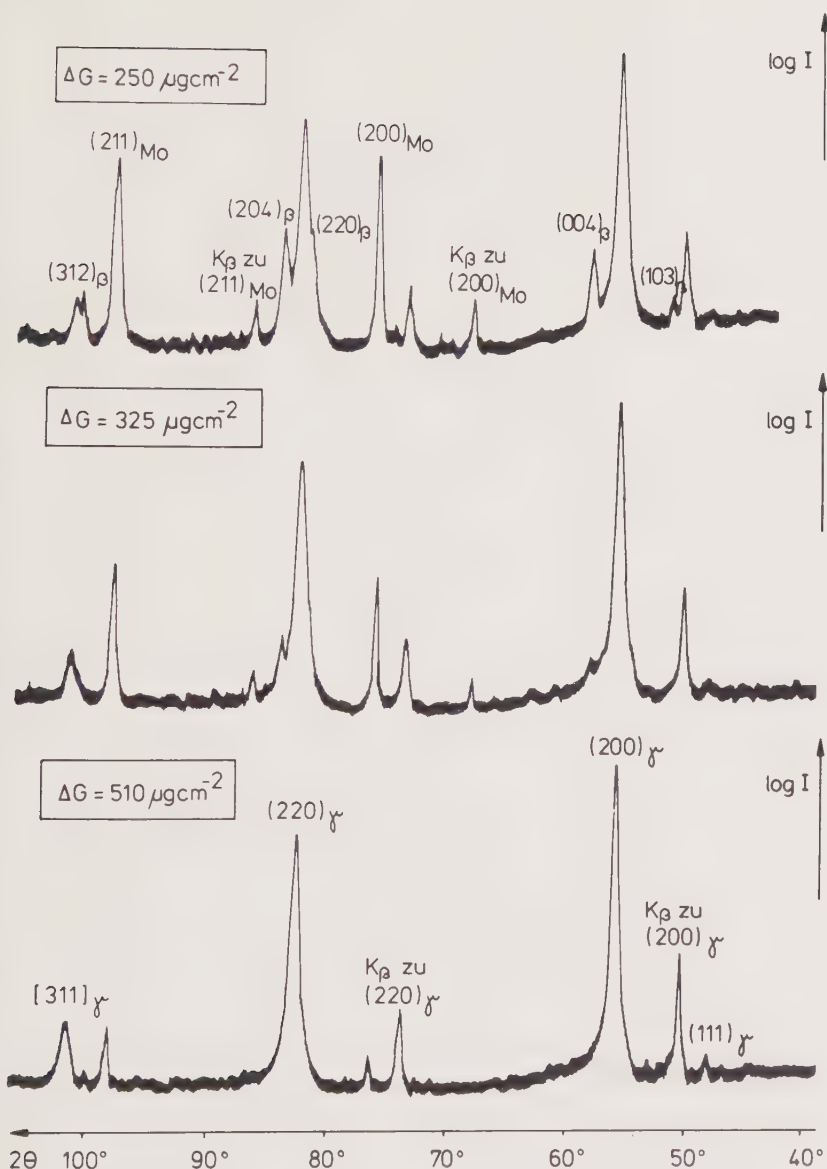


Abb. 50 Nitridierung 0.1 mm dicker Molybdänfolien;
 $T = 750^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{N}_2} = 1.6$ Torr,
 Generatorleistung = 4.2 kW,
 Strahlung: Fe K ungefiltert

3.3.2.2. Kinetische Auswertung

a) Die Plasmanitridierung von 0.1 mm dicken Molybdänfolien befolgt solange ein parabolisches Geschwindigkeitsgesetz, als noch nicht merklich δ -MoN Phase gebildet wird. Röntgenographische Untersuchungen haben gezeigt, dass bei 918 K zwar schon nach rund zehn Stunden schwache Reflexe der δ -Phase auftauchen (vgl. Abb. 49), doch scheint die Schichtdicke dieser Phase zunächst nicht weiter zuzunehmen. Während der ganzen Zeit, in der das parabolische Geschwindigkeitsgesetz erfüllt ist, wächst jedoch die δ -Mo₂N Schicht kontinuierlich. Abb. 51 zeigt eine typische Gewichtszunahme-Zeit-Kurve (sowie die quadrierten Gewichtszunahmen als Funktion der Zeit) und die röntgenographisch festgestellten Phasen. Dabei stellt man fest, dass mit beginnendem Aufwachsen der δ -MoN Phase eine Abweichung vom parabolischen Geschwindigkeitsgesetz einher geht.

Für die folgende Auswertung wurden nur Gewichtszunahme-Zeit-Kurven innerhalb des parabolischen Bereiches berücksichtigt. Auf Grund der röntgenographischen Ergebnisse kann man vermuten, dass sich die daraus abgeleiteten Resultate auf die Bildung von Mo₂N aus dem Metall beziehen.

Abb. 52 zeigt einige Nitridierungskurven und die entsprechenden parabolischen Auftragungen für verschiedene Temperaturen. Zusammen mit den Plasmabedingungen sind die errechneten parabolischen Geschwindigkeitskonstanten in Tab. 20 wiedergegeben.

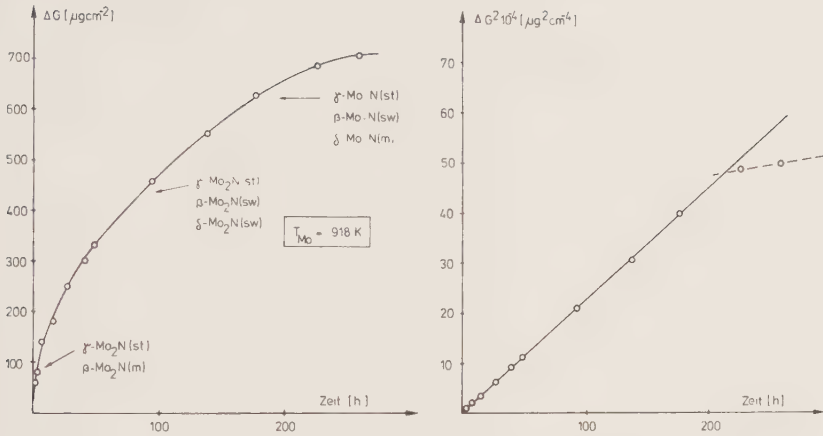


Abb. 51 Typische Gewichtszunahme-Zeit-Kurve für die Nitrierung 0.1 mm dicker Molybdänfolien mit Abweichung vom parabolischen Zeitgesetz bei zunehmender Ausbildung der $\delta\text{-MoN}$ Phase; $p_{\text{N}_2} = 1 \text{ Torr}$, Generatorleistung = 4 kW

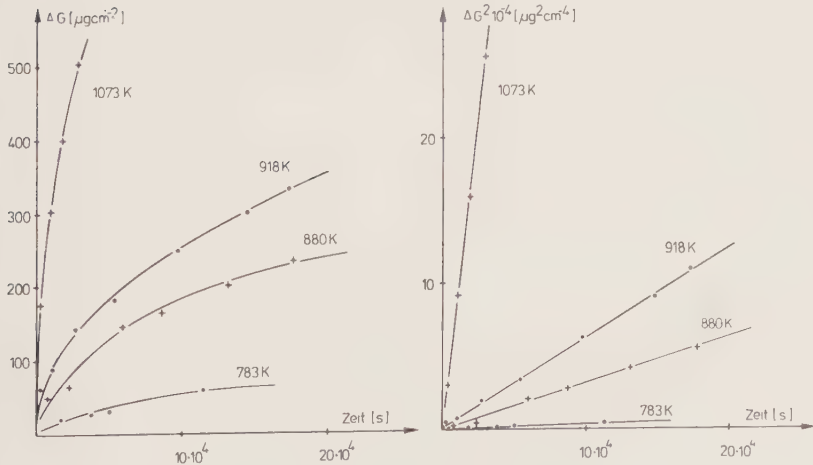


Abb. 52 Gewichtszunahme-Zeit-Kurven für die Nitridierung 0.1 mm dicker Folien innerhalb des parabolischen Bereiches für verschiedene Temperaturen

Plasmabedingungen	T [°C]	T [K]	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ [K ⁻¹]	k [$\mu\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$]	ln k
2 Torr 4.0 kW	800	1073	0.932	7.719	2.17
1 Torr 4.0 kW	645	918	1.089	0.695	-0.36
1 Torr 4.0 kW	645	918	1.089	0.641	-0.44
1 Torr 4.0 kW	645	918	1.089	0.532	-0.63
1 Torr 3.0 kW	607	880	1.136	0.314	-1.16
1 Torr 2.35 kW	570	843	1.186	0.158	-1.84
1 Torr 1.5 kW	510	783	1.277	0.034	-3.38

Tab. 20 Zusammenstellung der kinetischen Werte der Nitrierung 0.1 mm dicker Molybdänfolien

Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurde die Arrhenius-Auftragung gewählt (vgl. Abb. 53). Daraus ergibt sich folgende Abhängigkeit:

$$k = 1.45 \cdot 10^7 \exp - [(31000 \pm 500)/RT]$$

$$k \text{ in } [\mu\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}] ; E_a \text{ in } [\text{cal/Mol}]$$

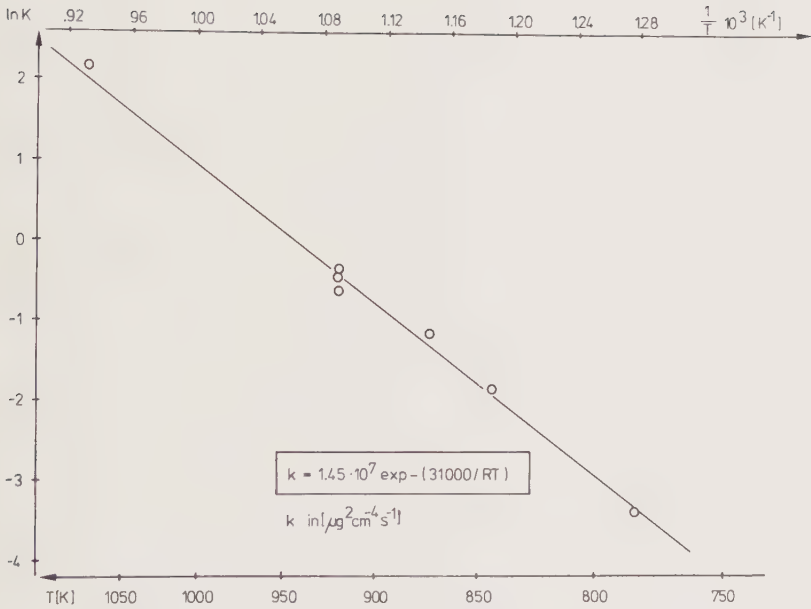


Abb. 53 Temperaturabhängigkeit der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten: Arrhenius-Darstellung (Nitridierung 0.1 mm dicker Molybdänfolien)

b) Bei der Nitridierung dünner Molybdänfolien (0.005 mm) ergibt sich, solange man in einem Temperaturbereich arbeitet, in dem die δ -, bzw. die δ' -Phase beständig ist, eine interessante Gewichtszunahme-Zeit-Kurve (Abb. 54). Man beobachtet, dass die Proben anfangs mit etwa derselben Geschwindigkeit wie die 0.1 mm dicken Proben reagieren, und dass ebenfalls ein parabolisches Geschwindigkeitsgesetz befolgt wird. In diesem Bereich, d.h. vom Start bis zum Punkt A, nimmt die Probe eine solche Menge Stickstoff auf, dass eine Zusammensetzung etwas oberhalb Mo_2N resultiert.

Nach diesem ersten Anstieg sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab (Teilstrecke A bis B der Abb. 54), um dann, wieder mit grösserer Reaktionsrate und ebenfalls einem parabolischen Geschwindigkeitsgesetz folgend, weiter nitriert zu werden (Teilstrecke B bis C). Gegen Ende der Reaktion reagiert dann die Folie wieder langsamer und nimmt Stickstoff auf bis zur Zusammensetzung MoN , von wo an dann keine weitere Gewichtszunahme mehr festzustellen ist (Teilstrecke C bis D).

Verfolgt man röntgenographisch den Aufbau der verschiedenen Molybdänitridphasen, und berücksichtigt man die dazugehörige Nitridierungsgeschwindigkeit, so ergibt sich ein interessanter Zusammenhang zwischen der Struktur der Probe und ihrer Reaktivität bei weitere Nitridierung.

Da der Röntgenstrahl die ganze 0.005 dicke Probe durchdringt, stammt die aus dem Diffraktogramm erhältliche strukturelle Information aus der gesamten Tiefe der Probe. Bis zur Teilstrecke B bis C der Abb. 54 konnten Diffraktogramme gemacht werden. Die stärker nitridierten sehr spröden Proben wurden mittels des Guinier-Verfahrens identifiziert.

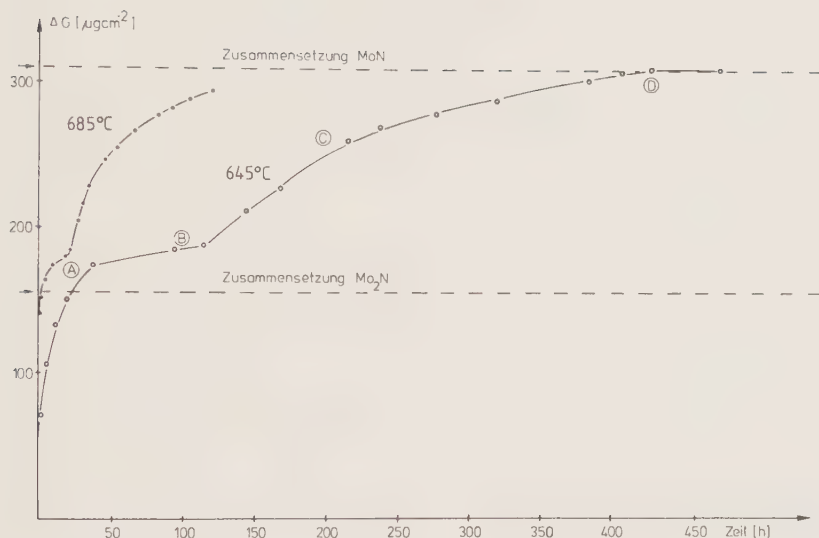


Abb. 54 Gewichtszunahme-Zeit-Kurven für die Nitridierung 0.005 mm dicker Molybdänfolien bei 685 °C und 1.5 Torr, bzw. bei 645 °C und 1 Torr

Die ersten zwei Diffraktogramme der Abb. 55 beziehen sich auf den ersten steilen Anstieg der kinetischen Kurve (Teilstrecke 0 bis A). Man erkennt, dass γ -Mo₂N neben β -Mo₂N gebildet wird. Aus den immer noch vorhandene Molybdänreflexen ist erkennbar, dass die Probe noch nicht durchnitridiert ist. δ -MoN Reflexe sind im zweiten Diffraktogramm auch schon sichtbar, aber nur sehr schwach.

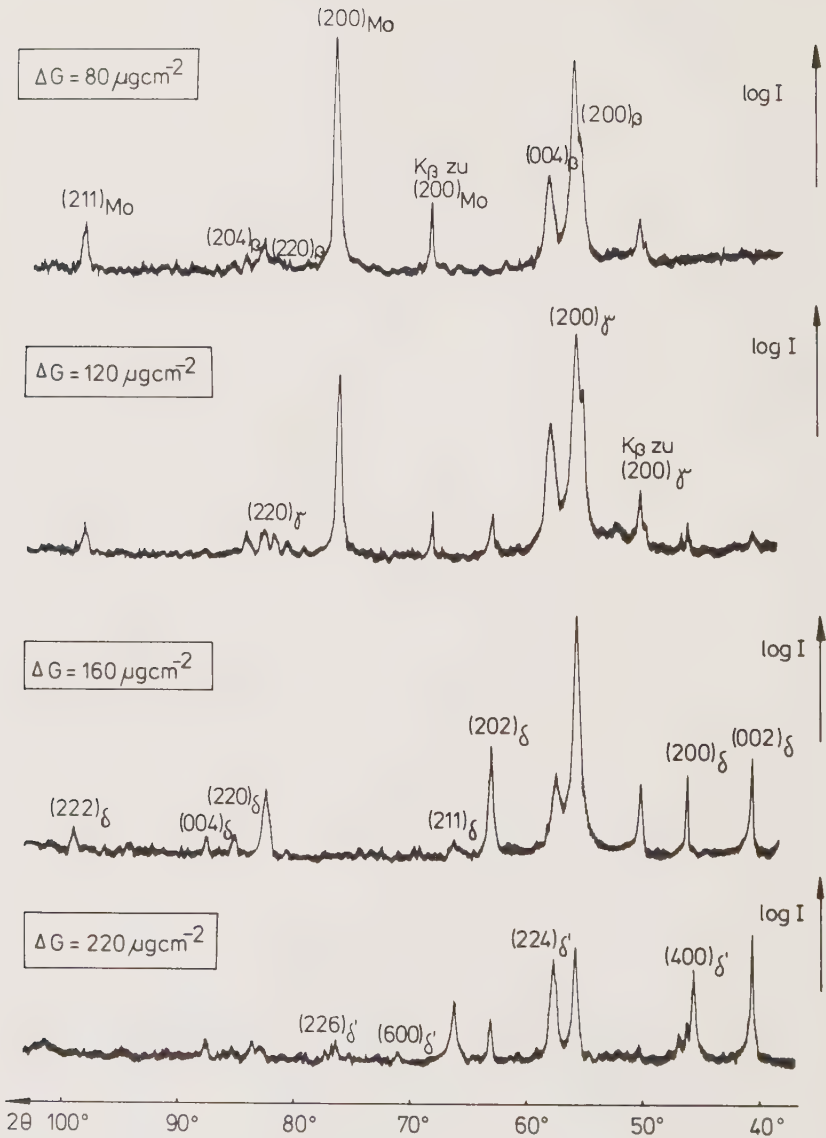


Abb. 55 Diffraktogramme von nitridierten 0.005 mm dicken Molybdänfolien; Strahlung: Fe K ungefiltert

Mit einer Gewichtszunahme von $160 \mu\text{gcm}^{-2}$ (drittes Diffraktogramm der Abb. 55) hat die Probe etwas mehr Stickstoff aufgenommen, als zur Umsetzung der Folie zu Mo_2N nötig wäre. Die Molybdänreflexe sind verschwunden. Nun bildet sich die δ -Phase weiter aus. In diesem Zustand ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering (Teilstrecke A bis B). Mit dem Auftreten der δ' -Phase (viertes Diffraktogramm der Abb. 55; Teilstrecke B bis C) erhöht sich die Reaktionsrate wieder, und die Reflexe der δ - Mo_2N Phase werden schwächer.

Ein Beispiel für eine Auswertung von Röntgen-Pulverdaten stark nitridierter Folien ist in Tab. 18 bereits gegeben worden. Dabei handelt es sich um eine Probe mit $270 \mu\text{gcm}^{-2}$ Gewichtszunahme. Obwohl mehrfach Proben bis zu einer Gewichtszunahme von $310 \mu\text{gcm}^{-2}$, d.h. bis zu vollständigen Umsetzung der Molybdänfolie zu MoN , durchnitridiert worden sind, wurde röntgenographisch nie reine δ -, bzw. δ' -Phase beobachtet. Immer war ein geringer Anteil δ - Mo_2N festzustellen.

Wegen des kleinen Temperaturintervalls in welchem innerhalb vernünftiger Zeit δ - MoN dargestellt werden kann, ist es wenig sinnvoll, die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für alle Abschnitte der Gewichtszunahme-Zeit-Kurve zu berechnen.

Einzig für den ersten Anstieg, d.h. für die Bildung des Mo_2N , kann eine kinetische Auswertung der Daten erfolgen. In Tab. 21 sind die entsprechenden Werte zusammengestellt.

Plasmabedingungen			T [°C]	T [K]	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ [K ⁻¹]	k [$\mu\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$]	ln k
1.5	Torr	4.0 kW	710	983	1.017	0.979	-0.022
1.2	Torr	4.0 kW	680	953	1.049	0.669	-0.402
1	Torr	4.2 kW	660	933	1.072	0.504	-0.686
1	Torr	4.0 kW	645	918	1.089	0.356	-1.034
1	Torr	4.0 kW	645	918	1.089	0.371	-1.010

Tab. 21 Zusammenstellung der kinetischen Daten zur Nitridierung 0.005 mm dicker Folien. Berücksichtigt ist jeweils nur der erste Anstieg der Gewichtszunahme-Zeit-Kurve (s. Abb. 54)

Mit Hilfe der Arrhenius-Darstellung (Abb. 56) ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten zu

$$k = 1.2 \cdot 10^6 \exp - [(27500 \pm 1000)/RT]$$

k in [$\mu\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$]

Es fällt auf, dass die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Nitridierung der 0.1 mm dicken Proben von derjenigen für die 0.005 mm dicken Proben abweicht. Vergleicht man die Werte der Geschwindigkeitskonstanten bei 1000 K (0.1 mm dicke Probe: $2.69 \mu\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$; 0.005 mm dicke Probe: $1.28 \mu\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$), so stellt man fest, dass die dicken Proben bei dieser Temperatur eine etwa doppelt so grosse Geschwindigkeitskonstante wie die dünnen haben. Eine Erklärung für diese Beobachtung kann zur Zeit nicht angegeben werden.

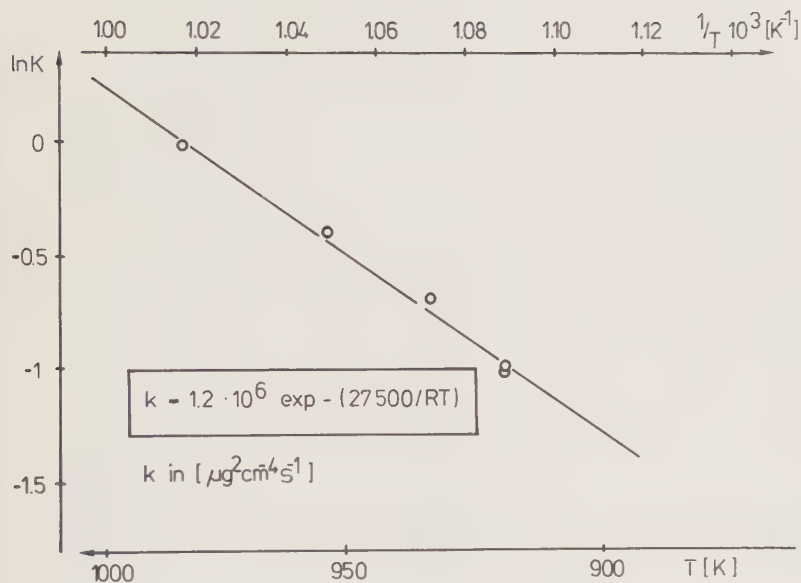


Abb. 56 Temperaturabhängigkeit der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten: Arrhenius-Darstellung (Nitridierung 0.005 mm dicker Molybdänfolien; erster Anstieg der Gewichtszunahme-Zeit-Kurve)

3.3.2.3. Morphologische Untersuchung; Tiefenprofile

Aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen einer Oberfläche des reinen Metalls sind Grösse und Form der Kristallite nicht leicht ersichtlich (Abb. 57a,b).

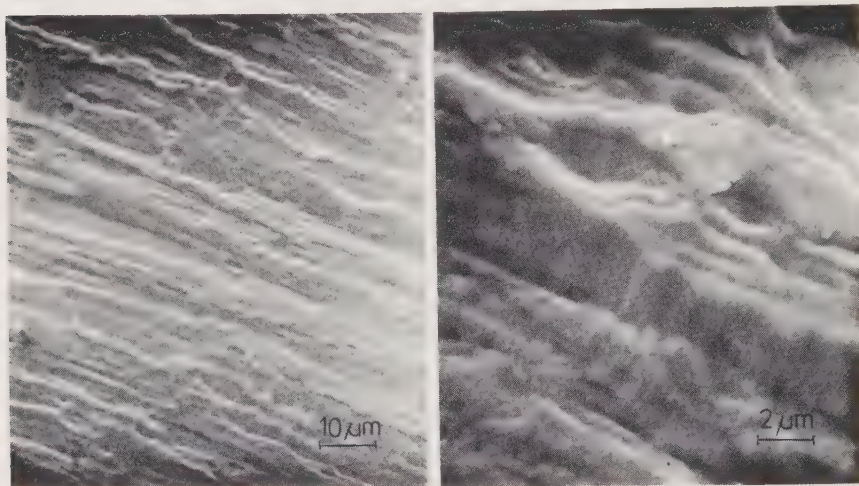


Abb. 57a, b REM-Aufnahmen der Oberfläche einer 0.1 mm dicken Molybdänfolie

Das Photoemission-Elektronenmikroskop (Balzers, PHEEM; Metioskop KE - 3) ermöglicht ein besseres Erkennen der Kristallite. Aus Abb. 58 erkennt man eine mittlere Kristallitgrösse von 10 - 15 μm .

Nitridierte Proben zeigen, solange noch nicht merklich δ -Phase gebildet wurde, eine Morphologie der Oberfläche, die von derjenigen des reinen Metalls kaum zu unterscheiden ist. In Abb. 59 ist die Oberfläche einer sehr stark nitridierten ($\Delta G = 800 \mu\text{gcm}^{-2}$) Probe wiedergegeben.

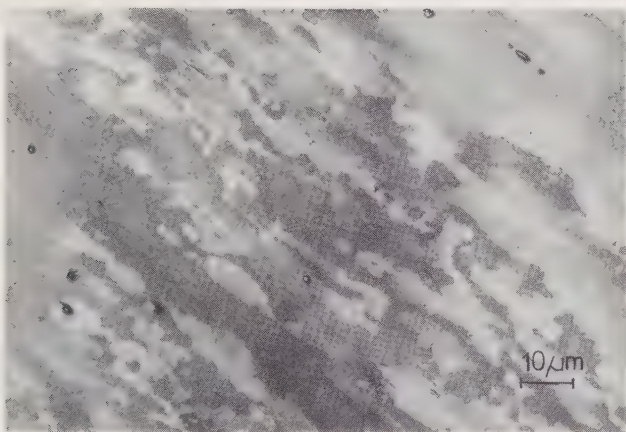


Abb. 58 PHEEM-Aufnahme der Oberfläche einer
0.1 mm dicken Molybdänfolie

Die Probe wurde in einem Temperaturbereich dargestellt, wo die δ -Phase nicht mehr stabil ist ($T \geq 750^\circ\text{C}$). Die Röntgenuntersuchung ergibt neben sehr schwachen Molybdänreflexen nur die Reflexe der $\delta\text{-Mo}_2\text{N}$ Phase. Vergleicht man die Oberfläche dieser stark nitridierten Folie mit derjenigen der unbehandelten Probe (Abb. 57), so erkennt man, ausser der Bildung einiger Risse, kaum Unterschiede in der Morphologie.

Dass sich jedoch schon nach sehr kurzer Zeit eine definierte Schicht ausbildet, zeigt eine Aufnahme einer schwach nitridierten Probe (Abb. 60). Diese Probe wurde während zwei Minuten einer Stickstoffentladung ausgesetzt ($\Delta G = 14 \mu\text{gcm}^{-2}$; $T \geq 750^\circ\text{C}$). Bei mechanischer Beanspruchung (Bearbeitung mit einer Metallspitze) wird die Schicht aufgebrochen.

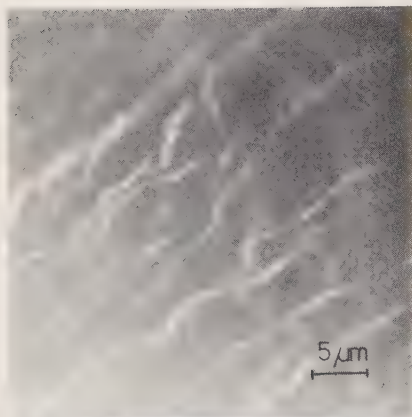


Abb. 59 REM-Aufnahme der Oberfläche einer stark nitrierten 0.1 mm dicken Molybdänfolie
($\Delta G = 800 \mu\text{gcm}^{-2}$;
 $\delta - \text{Mo}_2\text{N}$)

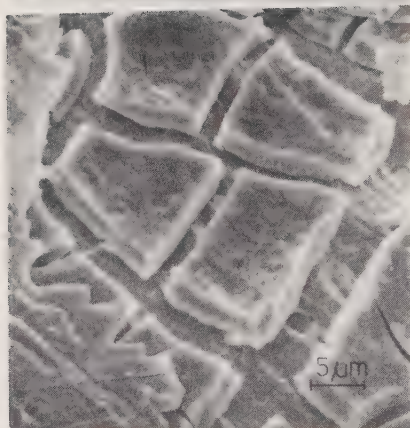


Abb. 60 REM-Aufnahme der Oberfläche einer schwach nitrierten Folie. Nach mechanischer Beanspruchung ist die Schicht aufgesprungen ($\Delta G = 14 \mu\text{gcm}^{-2}$; viel $\delta - \text{Mo}_2\text{N}$, wenig $\beta - \text{Mo}_2\text{N}$)

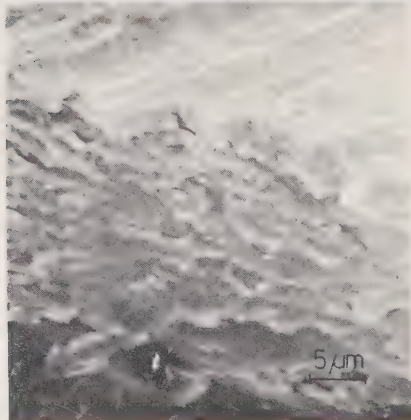


Abb. 61 REM-Aufnahme der Schnittkante einer nitrierten 0.1 mm dicken Molybdänfolie zeigt keine deutliche vom Metall abzugrenzende Nitridschicht

Aufnahmen an Schnittkanten (Abb. 61) lassen, anders als beim TiN, keine deutliche Grenze zwischen dem Metall und der nitridierten Schicht erkennen. Offenbar haftet die Mo_2N -Schicht besser auf dem Metall als dies bei TiN Schichten der Fall ist.

Untersucht man Proben, bei welchen röntgenographisch δ -MoN nachgewiesen werden kann, so zeigen diese mit zunehmender Stärke dieser Phase eine aus vielen Kristalliten bestehende Oberfläche (Abb. 62a, b).

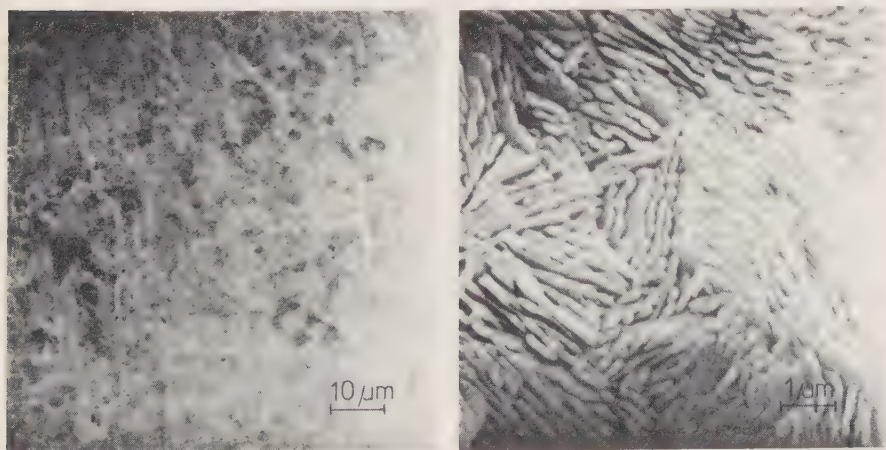


Abb. 62a, b Oberfläche einer stark nitridierten 0.005 mm dicken Molybdänfolie ($\Delta G = 310 \mu\text{gcm}^{-2}$; δ -MoN: stark, δ' -MoN: stark, δ - Mo_2N : schwach, β - Mo_2N : sehr schwach; Nitridierungstemperatur: 645°C ; Generatorleistung: 4 kW; Druck: 1 Torr)

Um sich ein Bild von der Schichtreihenfolge und von den relativen Schichtdicken der Nitridphasen machen zu können, versuchten wir, da diese Information aus REM-Aufnahmen nicht erhältlich war, mittels der Auger-Spektroskopie (AES) zum Ziel zu kommen (die Untersuchung wurde freundlicherweise von

Herrn Dr. F. Gassmann, Firma Balzers, ausgeführt, wofür wir bestens danken). Die Untersuchung führte jedoch, wegen der mangelnden Möglichkeit die Intensität der Auger-Spektren absolut zu eichen, nur zu qualitativen Resultaten.

Wir untersuchten drei Proben. Sie sind alle in einem Temperaturbereich nitridiert worden, in welchem die δ -Phase existenzfähig ist. Probe 1 (Abb. 63) und Probe 2 (Abb. 64) haben ungefähr gleiche Gewichtszunahmen, unterscheiden sich aber in der Nitridierungstemperatur. Proben 1 und 3 (Abb. 65) sind bei der gleichen Temperatur nitridiert worden; sie unterscheiden sich aber in der Nitridierungszeit und in der Gewichtszunahme.

In Tab. 22 sind die wichtigsten experimentellen Parameter und die röntgenographisch beobachteten Phasen der drei Proben zusammengestellt.

Abb.	Temperatur [°C]	Nitridierungs- zeit [h]	ΔG [μgcm^{-2}]	Phasen
63	645	0.66	57	δ stark β mittel
64	480	91.00	60	δ stark β stark δ schwach
65	645	6.00	123	δ stark β mittel δ mittel

Tab. 22 Zusammenstellung der experimentellen Daten zu den Abbildungen 63, 64 und 65

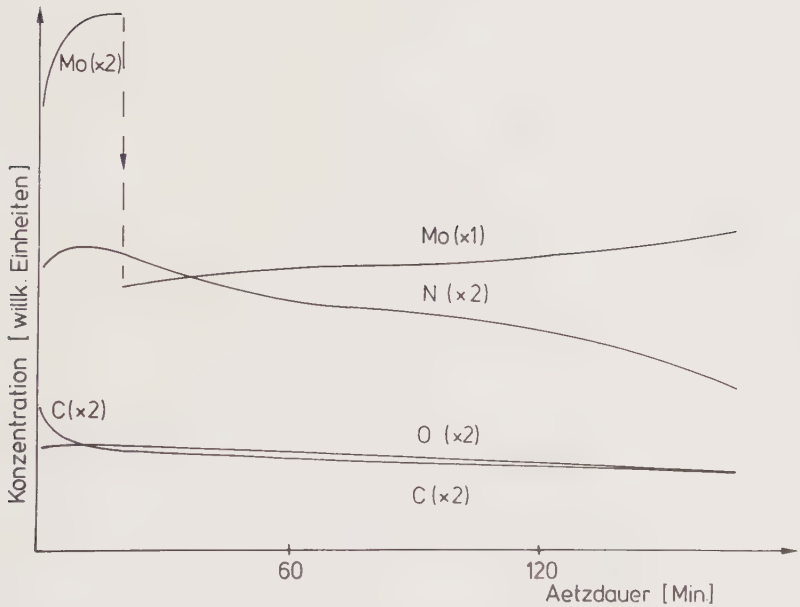


Abb. 63 AES Messung: Konzentrationsprofil einer
nitridierten 0.1 mm dicken Molybdänfolie
Nitridierungsdauer: 40 Minuten;
Gewichtszunahme : $57 \mu\text{gcm}^{-2}$;
berechnete (Mo_2N -) Schichtdicke: $1 \mu\text{m}$;
Generatorleistung : 4 kW;
Druck: 1 Torr;
Temperatur: 645°C

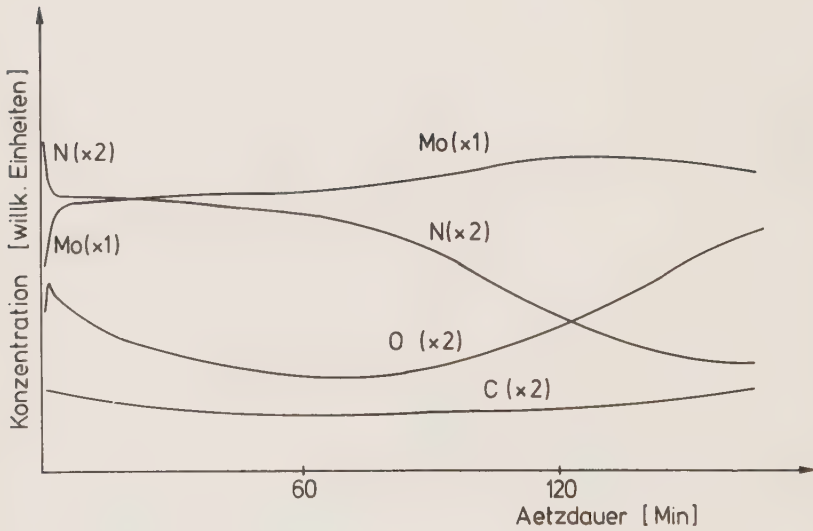


Abb. 64 AES Messung: Konzentrationsprofil einer nitridierten 0.1 mm dicken Molybdänfolie
Nitridierungsdauer : 91 Stunden;
Gewichtszunahme : $60 \mu\text{gcm}^{-2}$;
berechnete (Mo_2N -) Schichtdicke: $1 \mu\text{m}$;
Generatorleistung : 1.5 kW;
Druck: 1 Torr
Temperatur: 480°C

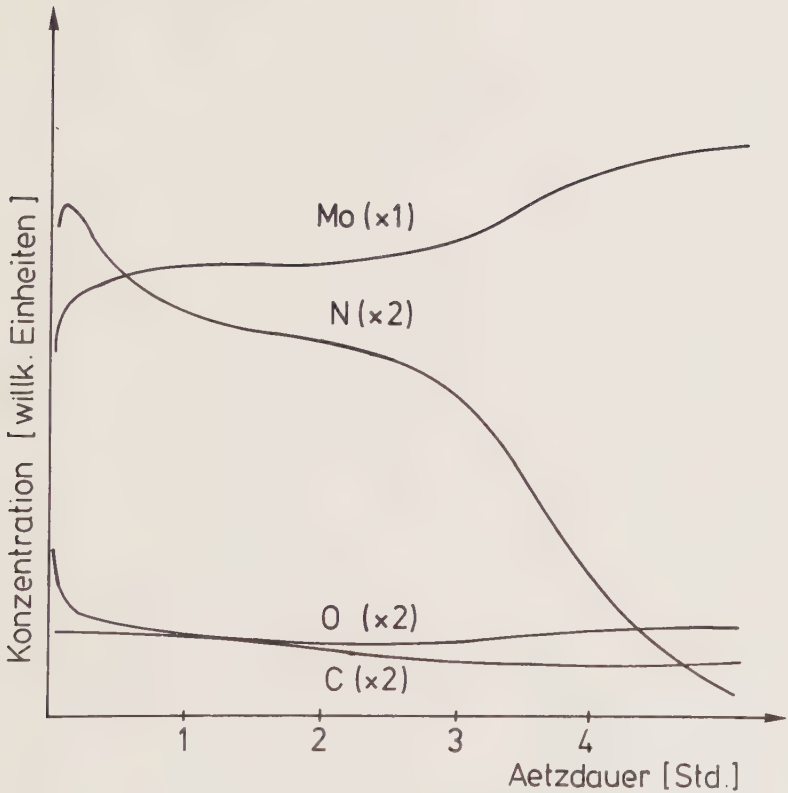


Abb. 65 AES Messung: Konzentrationsprofil einer nitridierten 0.1 mm dicken Molybdänfolie
Nitridierungsdauer : 6 Stunden;
Gewichtszunahme : $123 \mu\text{gcm}^{-2}$;
berechnete (Mo_2N -) Schichtdicke : $2.2 \mu\text{m}$;
Generatorleistung : 4 kW;
Druck: 1 Torr;
Temperatur: 645°C

Die AES-Messungen liefern bezüglich der Schichtreihenfolge das erwartete Bild. Danach zeigen Proben, an denen δ -Phase röntgenographisch nachgewiesen werden kann, an der Oberfläche eine dünne, stickstoffreiche Produktschicht (δ -MoN), gefolgt von einer Zone, die einen Konzentrationsgradienten aufweist. Danach beobachtet man eine stickstoffärmere Produktschicht (β -, bzw. γ -Mo₂N), der wiederum eine Zone mit einem ausgeprägten Stickstoffkonzentrationsgradienten folgt (α -Lösung).

Wie schon erwähnt, lassen sich, wegen der fehlenden Möglichkeit zu Eichen, keine absoluten Konzentrationsangaben machen. Auch die Schichtdicken lassen sich nicht mit Bestimmtheit angeben. Dennoch ist mit Hilfe der aus den Gewichtszunahmen berechneten Schichtdicken eine Abschätzung möglich. Danach entsprechen 1½ Stunden Aetzdauer einer Schichtdicke von etwa 1 μm . Das bedeutet, dass die während sechs Stunden bei 645°C nitridierte Probe (Abb.65) eine einige Zehntel μm dicke MoN-Schicht und eine etwa 2 μm dicke Mo₂N-Schicht aufweist.

Neben den Molybdän- und Stickstoffkonzentrationen sind in Abb. 63, 64 und 65 auch Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentrationen aufgetragen. Daraus geht hervor, dass diese in der nitridierten Zone nicht höher liegen als im nicht nitridierten Molybdän, was bedeutet, dass der vorhandene Anteil an Verunreinigungen von der Fabrikation der Metallfolien her stammt und nicht durch die Nitridierung eingebracht wurde.

3.3.3. Diskussion

Mit N_2 wird Molybdän nicht, bzw. nur unter hohem Druck ⁸⁴⁾ oder unter UHV-Bedingungen ⁷⁶⁾ nitridiert. Im nichtisothermen Plasma dagegen gelingt die Nitridierung gut. Damit dürfte ein Weg gefunden worden sein, der die Darstellung reiner Molybdännitride wesentlich erleichtert.

Nitridiert man in einem Temperaturbereich, in dem alle Molybdännitridphasen (β - Mo_2N , δ - Mo_2N , δ - MoN) nebeneinander beständig sind, wird zunächst nur Mo_2N (β - und/oder δ -Phase) gebildet. Erst wenn diese Phase eine Schichtdicke aufweist, die grösser als etwa $2 \mu m$ ist, beginnt sich von der Aussenseite her die stickstoffreichere δ - MoN Phase auszubilden (vgl. z.B. Abb. 64). Dies bedeutet, dass in diesem Temperaturbereich die Diffusion ausreichend gross ist, um die Ausbildung der stickstoffreicheren Phase in der Oberflächen nahen Schicht zu verhindern.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Bildung von Mo_2N ist in der Plasmanitridierung durch die Diffusion von Stickstoff durch eine immer stärker werdende Schicht von δ - Mo_2N gegeben (parabolisches Geschwindigkeitsgesetz). Die aus der Temperaturabhängigkeit der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten ermittelten Arrhenius-Aktivierungsenergien (31 kcal/Mol für die 0.1 mm dicken Proben und 27.5 kcal/Mol für die 0.005 mm dicken Proben) sind denn auch in guter Übereinstimmung mit den Aktivierungsenergien, die aus Diffusionsexperimenten bestimmt wurden (25 kcal/Mol bis 32 kcal/Mol; vgl. Tab. 16).

Zur Hochtemperaturstabilität der δ -Phase: Hägg⁸²⁾ beschreibt die δ -Phase als stabil bis 600°C. Vepřek⁹³⁾ beobachtet bei Nitridierung von Molybdänpulvern im Ammoniakstrom bei einer Atmosphäre (ohne Plasma) bei 800°C keine δ -Phase mehr, während er bei der gleichen Temperatur im Stickstoffplasma bei einem Torr die δ -Phase deutlich feststellt. In unseren Experimenten wurde δ -Phase bis zu einer Probertemperatur von etwa 700°C festgestellt. Vepřek vermutet, dass eine Stickstoffentladung (hoher "Partialdruck" von atomarem Stickstoff) die Temperaturstabilität dieser Phase erhöht. Seine und unsere Resultate scheinen dies zu bestätigen. Allerdings stellt Vepřek noch bei Temperaturen δ -MoN dar, wo in unserer Apparatur nur γ -Phase gebildet wird. Der Grund für diesen Unterschied liegt wohl im unterschiedlichen Dissoziationsgrad des Stickstoffs bei den beiden experimentellen Anordnungen. Dabei hat Vepřek (80 MHz - Generator, 1.2 kW Leistung, 10. cm Rohrdurchmesser, nur 10 cm langes Rohr) in seiner Entladung die höhere Leistungsdichte und damit den grösseren Dissoziationsgrad.

Bei der Nitridierung dünner Molybdänfolien beobachtet man, dass zunächst die ganze Folie rasch zu Mo_2N umgesetzt wird (Abb. 54). Danach nimmt die Folie nur noch sehr langsam Stickstoff auf. Eine ähnliche Hinderung der Weiterreaktion von Mo_2N ist bei der Nitridierung im heissen Ammoniakstrom auch schon früher festgestellt worden⁹²⁾. Neu hingegen ist die Tatsache, dass mit dem Auftauchen einer bisher noch nicht beschriebenen MoN-Phase - unserer δ' -Phase - die Probe wieder mit einer grösseren Geschwindigkeit weiter reagiert. Hier zeichnet sich ein interessanter Zusammenhang zwischen der Struktur der MoN-Phasen und ihrer Reaktivität ab. Die Klärung des Phänomens ist, weil unsere

röntgenographischen Untersuchungen einen Strukturvorschlag für die δ' -Phase nicht erlauben, noch nicht möglich.

Die röntgenographisch ermittelten Dichten (δ -MoN: 9.09 gcm^{-3} , δ' -MoN: 8.92 gcm^{-3}) geben einen Hinweis dafür, dass die Änderung der Kinetik durch eine leichtere Stickstoffdiffusion in der δ' - als in der δ -Phase begründet sein könnte. Was allerdings die treibende Kraft ist, die zur Ausbildung der δ' -Phase führt, ist noch nicht geklärt.

4. Z U S A M M E N F A S S U N G

=====

In der vorliegenden Arbeit wird eine zuverlässig funktionierende experimentelle Anordnung zur Nitridierung von Metallen unter Plasmabedingungen entwickelt. Insbesondere konnten apparative Schwierigkeiten, die wegen der relativ tiefen Frequenz des zur Verfügung stehenden Hochfrequenzgenerators auftraten, gelöst werden (Impedanzanpassung, Konstruktion der Elektroden).

Mit dieser Anordnung gelang es, Nitride von Niob, Titan und Molybdän im nichtisothermen Stickstoffplasma bei Temperaturen zwischen 700 und 1000 K darzustellen.

Die Produktbildung wurde nach strukturellen, morphologischen und kinetischen Gesichtspunkten untersucht. Beim System Niob-Stickstoff wurde eine epitaktisch bedingte, pseudomorphe Phase β -Nb₂N gefunden. Im System Molybdän-Stickstoff konnte gezeigt werden, dass ein Zusammenhang zwischen der Struktur und der Reaktivität der δ -MoN, bzw. der δ' -MoN besteht.

Die kinetischen Untersuchungen, die sich hauptsächlich auf die Bildung der Me₂N-Phasen beziehen, zeigten auf, dass die Geschwindigkeit der Produktbildung generell durch die Diffusion von Stickstoff durch eine von der Oberfläche her wachsende Me₂N-Schicht bestimmt wird.

Die mittels der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ermittelten Werte für die "Arrhenius-Aktivierungsenergien" stimmen denn auch gut mit Werten überein, wie sie von anderen Autoren für die Aktivierungsenergie der Stick-

stoffdiffusion in den betreffenden Metallnitriden gefunden wurden.

Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Plasmaitridierung mit der Nitridierung im molekularen Stickstoff ergibt, dass Niob etwa gleich schnell nitridiert wird, während Titan und besonders Molybdän im Stickstoffplasma wesentlich schneller reagieren. Man darf annehmen, dass bei der Nitridierung von Titan und Molybdän im molekularen Stickstoff die Dissoziation des Gases an der Oberfläche der Probe in diesem Reaktionsstadium geschwindigkeitsbestimmend ist.

Im nichtisothermen Plasma, in dem der Stickstoff zum Teil dissoziiert vorliegt, entfällt dieser Einfluss. Damit gelang es, an zwei weiteren Systemen den "kinetischen Einfluss" eines nichtisothermen Niederdruckplasmas zu demonstrieren.

5. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

=====

- 1) S. Vepřek et al., J. Cryst. Growth 9 (1971) 266
- 2) S. Vepřek, J. Cryst. Growth 17 (1972) 101
- 3) A. von Engel, Ionized Gases, Cal endron Press, Oxford
2nd. Ed. (1965)
- 4) G. Francis, Ionisation phenomena in Gases, London
Butterworth (1960)
- 5) S. Vepřek, Vorlesung über Plasmachemie II, Zürich
(1977)
- 6) S. Vepřek, Topics in current Chemistry, Berlin
Springer 56 (1975) 139
- 7) S. Vepřek, Pure and Appl. Chem. 48 (1976) 163
- 8) H.J. Schötzau and S. Vepřek, Appl. Phys. 7 (1975) 271
- 9) R. Haque et al., Proc. XII th Int. Conf. Phenom. Ionized
Gases, Part 1, Eindhoven (The Nether-
lands) (1975) p 42
- 10) Brown and A. Bell, Ind. Eng. Chem. Fundam.
13 (1974) 203
- 11) S. Vepřek, Dissertation, Zürich (1972)
- 12) S. Vepřek, Z. Phys. Chem. N. F. 86 (1973) 95
- 13) S. Vepřek, unveröffentlicht
- 14) K.S. Keskar et al., Jap.J. Appl. Phys. 10 (1971) 370
- 15) T.H. Geballe et al., Physics (N.Y.) 2 (1966) 293
- 16) G. Oya and Y. Onodera, J. Appl. Phys. 45 (1974) 1389
- 17) G.V. Samsonov and T.S. Verkhoglyadova, Russ. J. Inorg.
Chem. 6 (1961) 1381
- 18) V. Stasovskaya, Fiz. Khim. Mekhan. Materialov
2 (1966) 158
Abstr. in Chem. Abstr.
No. 13382 65 (1966)
- 19) D.A. Prokoshkin et al., Izv. Akad. Nauk. SSSR Met.
1 (1975) 107
- 20) G. Brauer und E. Esselborn, Z. Anorg. Allg. Chem.
309 (1961) 151
- 21) R.W. Guard et al., Trans. AIME 239 (1967) 643
- 22) G. Brauer und J. Jander, Z. Anorg. Allg. Chem.
270 (1952) 160
- 23) G. Brauer und H. Kirner, Z. Anorg. Allg. Chem.
328 (1964) 34
- 24) N. Schönberg, Acta Chem. Scand. 8 (1954) 208

- 25) N. Terao, J. Less Common Metals 23 (1971) 159
- 26) A.N. Christensen, Acta Chem. Scand. A 31 (1977) 77
- 27) W.M. Albrecht and W.D. Goode, BMI Report
No.1360(1959)
- 28) R.P. Elliott and S. Komajthy, Met. Soc. Conf.
10 (1960) 367
- 29) G. Hägg, Z. Physik. Chem. B 12 (1931) 33
- 30) H. Jones et al., Solid State Commun. 14 (1974) 1061
- 31) H. Funk und H. Böhlend, Z. Anorg. Allg. Chem.
234 (1964) 155
- 32) R.A. Pasternak und R. Gibson, Acta Metall.
13 (1965) 1031
- 33) D.E. Rosner et al., Met. Slag. Gas. React. Proc. Ed. by
Foroulis (1975) 548
- 34) J.M. Dickey, Surf. Sci. 50 (1975) 515
- 35) J.R. Cost und C.A. Wert, Acta Metall. 11 (1963) 231
- 36) V.E. Gebhardt et al., Z. Metallk. 55 (1964) 423
- 37) V.G. Hörz und V.E. Gehardt, Z. Metallk. 57 (1966) 737
- 38) V.P. Elyutin Izv. Akad. Nauk. SSSR Met.
1 (1975) 115
- 39) E.A. Gulbransen and K.F. Andrew, J. Metals
188 (1950) 586
- 40) C.Y. Ang, Acta Metall. 1 (1953) 123
- 41) R.W. Powers and M.V. Doyle, J. Appl. Phys.
30 (1959) 514
- 42) T.O. Orquitani and E.M. Bayque, Corrosion Abstr.
12 (1973) 14
- 43) A. Ferro, J. Appl. Phys. 28 (1957) 895
- 44) H. Jehn and E. Fromm, J. Less Common Metals
21 (1970) 333
- 45) R. Asper, Diss. Universität, Zürich (1975)
- 46) B. Holmberg Acta Chem. Scand. 16 (1962) 13
- 47) L.E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides,
Academic Press, (1971)
- 48) K. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen,
2. Aufl., Springer (1966) 618
- 49) K. Hauffe, do. 619 ff.

- 50) K. Kubo, Chem.Abstr. 81 (1974)
No. 13 99 45
- 51) " Chem.Abstr. 82 (1975)
No. 11 11 59
- 52) S. Vepřek, pers. Mitteilung
- 53) J. Kozlova, Kinet. Katal. 15 (1974) 109
- 54) S. Nagakura and T. Kusunoki, J. Appl. Cryst. 10 (1977) 52
- 55) A.E. Palty et al., Trans. Amer. Soc. Met. 46 (1954) 312
- 56) F.W. Wood and O.G. Paasche, Microstruct. Science 2 (1974) 101
- 57) E.H. Rennhack et al., Trans. Metall. Soc. AIME 242 (1968) 343
- 58) B. Holmberg Acta Chem. Scand. 16 (1962) 1255
- 59) S. Nagakura et al., J. Appl. Cryst. 8 (1975) 65
- 60) H. Nowotny et al., Mh. Chem. 92 (1961) 403
- 61) R. J. Wasilewski and G.L. Kehl, J. Inst. Met. 83 (1955) 94
- 62) Y.V. Levinskii et al., Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mat. 4 (1968) 2068
- 63) O.N. Carlson et al., Metall. Trans. A 6A (1975) 725
- 64) J.P. Bars et al., C.R. Acad. Sc. (Paris) 278C (1974) 581
- 65) J.J. Nickl et al., J. Less Common Metals 51 (1977) 235
- 66) A. Kato and N. Tamari, J. Cryst. Growth 29 (1975) 55
- 67) J.A. Domashnev and V.N. Troitskii, Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mat. 13 (1977) 171
- 68) K. Sugiyama et al., J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1545
- 69) O. Matsumoto and K. Abe, Denki Kagaku 43 (1975) 75
- 70) M. Konuma and O. Matsumoto, J. Less Common Metals 52 (1977) 145
- 71) H.D. Shih et al., Surf. Sci. 60 (1976) 445
- 72) V.S. Ereemeev et al., Izv. Akad. Nauk. SSSR Met. 4 (1969) 262
- 73) V.D. Repkin et al., Metalloterm. Protssessy Khim. Met. (1971) 320
- 74) A. Brager, Acta Physicochem. URSS 11 (1939) 617

- 75) J. Hertz, Diss. Universität Zürich in Vorbereitung
- 76) F. Reiter, 9th Symp. on Fusion Technol. ,
Garmisch-Partenkirchen, Juni (1976)
- 77) H. Bauer et al., Proc. Low Temp. Phys. Conf., Helsinki
LT 14 (1975) 55
- 78) J.M. Vandenberg et al., Mat. Res. Bull. 9 (1974) 1085
- 79) B.T. Mathias and J.K. Hulm, Phys. Rev. 87 (1952) 799
- 80) G. Hägg Z. Phys. Chem. B 12 (1931) 33
- 81) K.W. Andrews and H. Hughes, I. Iron Steel Inst., London
193 (1959) 304
- 82) G. Hägg, Z. Phys. Chem. B 7 (1930) 339
- 83) D.A. Evans and K.K. Jack, Acta Cryst. 10 (1957) 883
- 84) P. Ettmayer, Mh. Chem. 101 (1970) 127
- 85) R. Frauenfelder J. Chem. Phys. 48 (1968) 3966
- 86) L.A. Charlot and R.W. Westerman, Rep. Batelle Memorial Inst.
BNWL-1842 (1974)
- 87) R. Karam and R. Ward, Inorg. Chem. 9 (1970) 1385
- 88) F. Sohji and S. Nagata, Jap. J. Appl. Phys.
13 (1974) 1072
- 89) N.V. Troitskaya and Z.G. Pinsker, Sov. Phys. Cryst.
4 (1959) 38
- 90) " " Sov. Phys. Cryst.
6 (1961) 43
- 91) N. Schönberg Acta Chem. Scand. 8 (1954) 204
- 92) A.J. Hegedüs et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 293 (1958) 55
- 93) S. Vepřek, unveröffentlicht
- 94) G. Bliznakov et al., Izv. Otdelnieto Khim. Nauki. Bulgarska
Akad. Naukite 8 (1975) 614
- 95) O. Matsumoto and Y.J. Nagakama, Jap. J. Electrochem. Soc.
36 (1968) 1
- 96) K. Hayek et al., Surf. Sci. 10 (1968) 429
- 97) Ch. Huang, Diss. (1974) Microfilm Nr. 75-9179
- 98) A. Ignatiev and F. Jona, Surf. Sci. 49 (1975) 189
- 99) J.H. Evans and B.L. Eyre, Acta Met. 17 (1969) 1109

- 100) M. Ying-Liang and S. Jin-Yih, Acata Met. Sinica
7 (1964) 68
- 101) F.S. Norton and A.L. Marshall, Trans. Metall. Soc. AIME
156 (1944) 351
- 102) Y.V. Piguzov et al., Fiz. Metal. Metallov.
24 (1967) 560
- 103) C.S. Hartley and R.J. Wilson, Acta Met.
11 (1963) 835
- 104) K.G. Schneider, Neue Hütte
8 (1963) 494
- 105) M.B. Liu et al., High Temp. Sci.
10 (1978) 53

Curriculum vitae

Als Bürger von Solothurn wurde ich, Erwin Wirz, am 12.12.1946 in Solothurn geboren. Dort besuchte ich auch die Primarschule und das Gymnasium. Nach der Matura (Typus B) immatrikulierte ich mich im Wintersemester 1967/1968 an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich mit Hauptfach Chemie.

Neben meinen Studien arbeitete ich im Lebensmittel-labor der Konservenfabrik Hero in Lenzburg und als Hilfslehrer für Chemie an der Kantonsschule Freuden-berg in Zürich. Vom Wintersemester 1973/1974 bis Sommersemester 1978 war ich Assistent am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich. Während dieser Zeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald und PD Dr. S. Vepřek die vor-liegende Dissertation.

Im Rahmen meiner Ausbildung besuchte ich Lehrveran-staltungen bei folgenden Dozenten:

H. Arend, A. Dreiding, E. Dubler, C.H. Eugster, H. Fischer, J.R. Günter, H. Hediger, W. Heitler, M. Hesse, E. Kaldis, H. Labhart, F. Laves, W. Ludwig, H.R. Oswald, H. Schmid, B.L. van der Waerden, W. von Philipsborn, S. Vepřek, M. Viscontini, G. Wagnière, F. Waldner, H. Werner und A. Wytttenbach.

